Molekularer Singulett-Sauerstoff:

Mechanistische Aspekte und synthetisches Potential photosensibilisierter Oxygenierungen

Axel Georg Griesbeck

Diss.
München
1984

Molekularer Singulett-Sauerstoff:

Mechanistische Aspekte und synthetisches Potential photosensibilisierter Oxygenierungen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Axel Georg Griesbeck

aus Jugenheim

Der Fakultät eingereicht am 13.9.1984

1.Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

2.Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 9.11.1984

A Jablonski Drama

Life for an electron can be very dull,
Unless you're in the highest orbital,
For there the perks may come your way,
Such as promotion to higher things,
Up the vibrational ladder of vibrational strings.

A photon who is quite a flirt,
Does not mess around with electrons skirts,
But with an electric field persuasive and so strong,
Sends electrons headlong upon a mission she does n'ae ken,
Until she lands in exited singlet state, vibrational level No.10.

The electrons excitement reigned supreme,
At now being held in such high esteem,
But soon the opposition crowded in,
For solvent molecules with her state did meddle,
And so, with heat expanded, she landed in lowest vibrational level.

But still an excited singlet state was she,
For a possibility there was, a triplet state she could be,
A longer lifetime she did gasp,
But e're she did her somersault,
Quantum mechanics decided there was a fault.

For you electron, imperiously they decreed,
You shall deactivate radiationlessly,
She cried, 'Oh let me go with just a flash',
But for her there was no choice to be made,
But to sweat it out down another vibrational cascade.

Rapid and ignominious was her return,
To the orbital where once she'd expressed the yearn,
To explore the high vibrations of an electron's life,
But now, she is content to rest in her lair,
Where at the very most you may sav, she may be here or may be there.

R.S.Davidson

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0015

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Dezember 1981 und Dezember 1983.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für sein Interesse an meiner Arbeit und seine Bereitschaft, stets durch ausführliche Diskussionen und Anregungen meine experimentelle Tätigkeit zu unterstützen. Besonders möchte ich Ihm an dieser Stelle für die Freiheit danken, die er mir in allen Belangen dieser Arbeit ließ, und die mir ein Höchstmaß an Selbstständigkeit gestattete.

Weiter möchte ich folgenden Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- für die Anfertigung von Elementaranalysen Herrn Schulz und Frau Schwarz,
- für die zuverlässige Anfertigung von ^{13}C-NMR-Spektren Herrn Huber und Herrn Kundu,
- für den präzisen und schnellen Bau der Kinetikapparatur Herrn Ober und Herrn Rotärmel,
- für die Durchführung vieler kinetischer Messungen Frau Probst,
- für ihre Mitarbeit im Rahmen des organischen Fortgeschrittenenpraktikums Herrn Eckerskorn, Herrn Lüdicke, Herrn Stemmer und Herrn Rogge,
- für die rasche Anfertigung von PE-Spektren Herrn Prof. P. Potzinger und Herrn A. Landers (MPI Mülheim),
- für die Vermittlung der Röntgenstrukturanalysen Herrn Prof. W. Adam (Uni Würzburg),
- für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen Herrn Dr. K. Peters und seiner Gruppe (MPI Stuttgart),
- für die Zuverfügungstellung von Benzvalen Herrn Dr. D. Schlüter,
- meinen Freunden innerhalb und außerhalb des Institutes.

I N H A L T

I. Einleitung und Problemstellung

1. Einleitung 1
2. Problemstellung 3

II. Singulett-Sauerstoff

1. Einleitung 4
2. Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs 6
3. Quellen für Singulett-Sauerstoff 9
4. Spektroskopie von Singulett-Sauerstoff 13
5. Lebensdauern von Singulett-Sauerstoff 14
6. Reaktionen des molekularen Singulett-Sauerstoffs
6.1. Cycloadditionen 16
6.2. Amine und Sulfide 17
6.3. Löschreaktionen 18

III. Reaktionskinetik photosensibilisierter Oxygenierungen

1. Photoprimärprozesse und Folgereaktionen 20
2. Formalkinetik 21
3. Zur experimentellen Bestimmung der Effizienz der Singulett-Sauerstoff-Bildung 22

IV. [4+2]-Cycloadditionen von $^1O_2$ an Furane

1. Einleitung und Literatur 31
2. Photooxygenierung von Furan 33
3. Photooxygenierung von 2,5-Dimethylfuran 38
4. Photooxygenierung von 2-Methyl- und 2-Ethylfuran 45
5. Photooxygenierung von 2-Methoxyfuran 50
6. Photooxygenierung von Furfural und 2-Methylfurfural 52
7. Photooxygenierung von Furfurol und 2-Acetylfuran 55
8. Zum Mechanismus der thermischen Umlagerung bicyclischer ungesättigter sec.-Ozonide 56
9. Zum Mechanismus der Reaktion von Alkoholen mit bicyclischen ungesättigten sec.-Ozoniden 58
10. 1,3-dipolare Cycloaddition von p-Nitrophenylazid an 8 62

V. [4+2]-Cycloadditionen von $^1O_2$ an Heterocyclopentadiene mit X= S,N.

1. Einleitung und Literatur 64
2. Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen 67
3. Photooxygenierung von Pyrrol und 1,2,5-Trimethylpyrrol 72
4. Reaktivitäten von ungesättigten bicyclischen Endoperoxiden - Versuch eines Konzeptes 74

VI. Untersuchungen zum Mechanismus der [4+2]-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff

1. Einleitung und Literatur 78
2. Solvensabhängigkeit der Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Singulett-Sauerstoff 81
3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Solvensabhängigkeit der Photooxygenierung von Furanen 84
4. Photooxygenierung von Isotetralin 87
5. Photooxygenierung isomerer 2,4-Hexadiene
5.1. Photooxygenierung von trans-trans-2,4-Hexadien 93
5.2. Photooxygenierung von cis-trans-2,4-Hexadien 96
5.3. Konkurrenzexperimente mit Diethylazodicarboxylat 98
6. Photooxygenierung von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 101
7. Photooxygenierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 109
8. Die kinetische Analyse von Singulett-Sauerstoff-[4+2]-Cycloadditionen als Methode zur Bestimmung von Singulett-Sauerstoff-Lebensdauern 127

VII. Untersuchungen zum Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff

1. Einleitung und Literatur 129
2. Photooxygenierung von Benzvalen 132
3. Acyclische Enolether und Ketenacetale : Modellverbindungen für die Konkurrenz zwischen [2+2]- und En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ? 138

VIII. Untersuchungen zum Mechanismus der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff

1. Einleitung und Literatur 140
2. Darstellung der Modellverbindungen 150
3. Produkte der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff : Aufklärung der Produktverhältnisse 151
3.1. ^{1}H-NMR-Spektren der Allylhydroperoxidgemische 152
3.2. ^{13}C-NMR-Spektren der Allylhydroperoxide 157
3.3. Reduktion der Allylhydroperoxide und GC-Analyse der Allylalkohole 160
3.4. Derivatisierung zu Trimethylsilaperoxiden 161
3.5. Produktverhältnisse bei der En-Reaktion mit $^{1}O_2$ 164
4. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff in Abhängigkeit der Solvenspolarität 167
5. Korrelation zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Stabilisierungsenergie-Parametern $(IP-EA)^{-1}$ 183
6. Aktivierungsparameter der En-Reaktion - Arrhenius Beziehungen 187
7. Protonierte Epoxide als Modelle für eine Perepoxid-Zwischenstufe 191
8. Zusammenfassung 193

IX. Der Sensibilisator als Löscher von $^{1}O_2$ 194

X. En-Reaktionen mit N-Phenyl-1,3,4-triazolin-2,5-dion - ein Vergleich mit Singulett-Sauerstoff-Reaktionen

1. Literatur 196
2. Produkte der En-Reaktion mit PTAD 197
3. PTAD-En-Reaktion in Methanol - Isolierung eines Abfangproduktes 199

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

1. Physikalische Messgeräte 201
2. Herkunft der kinetischen Daten
2.1. Die kinetische Apparatur 202
2.2. Durchführung einer Standardmessung 203
2.3. Auswertung einer Standardmessung 206
2.4. Fehlerbetrachtung 206
3. Lösungsmittel 207
4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien 207
5. Präparative Photooxygenierungen
5.1. Bei 13°C 208
5.2. Bei tiefen Temperaturen (-60°C bis -140°C) 208

II. Photooxygenierung von Furanen

1. Furan 5 210
2. Dimethylfuran 7 213
3. 2-Methyl- und 2-Ethylfuran 21,23 216
4. Methoxyfuran 40 223
5. Furfural 45 und 2-Methylfurfural 50 225
6. Furfurol 55 und 2-Acetylfuran 56 227
7. 8 und tert.-Butanol 228
8. 8 und p-Nitrophenylazid 229

III. Photooxygenierung von Heterocyclopentadienen

1. 2,5-Dimethylthiophen 78 230
2. Pyrrol 87 232
3. 1,2,5-Trimethylpyrrol 89 232

IV. Cyclische und acyclische 1,3-Diene

1. 1,3-Cyclohexadien 94 233
2. Isotetralin 114 233
3. trans-trans-2,4-Hexadien 117 und cis-trans-2,4-Hexadien 120 235
4. Abfangreaktionen mit Diethylazodicarboxylat 238
5. 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 240
6. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 241

V. [2+2]-Cycloadditionen mit Singulett-Sauerstoff

1. Benzvalen 248
2. Diethylketenacetal 249

VI. En-Reaktionen

1. Belichtungsvorschrift 250
2. Physikalische Daten der Allylhydroperoxide 251
3. Allylalkohole 255
4. Trimethylsilaperoxide 256
5. HBr-Addition an Epoxide 258

VII. En-Reaktionen mit N-Phenyltriazolindion (PTAD)

1. Produkte der PTAD-En-Reaktionen 259
2. Abfangprodukte mit Methanol in der PTAD-En-Reaktion 261

ANHANG

I. Röntgenstrukturanalyse von 18 263
II. Das Curtin-Hammett-Prinzip / Die Winstein-Holness-Gleichung 266
III. Die Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung 269
IV. Computerprogramm zur Auswertung von Gaskinetiken 272

ZUSAMMENFASSUNG 274

LITERATUR 279

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

I.1. Einleitung

Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff nehmen in der Chemie, Biologie und Biochemie eine zentrale Rolle ein. Einfache, ungesättigte Kohlenwasserstoffe können durch spezifische Oxidationsreaktionen in hochreaktive Verbindungen umgewandelt werden. Die Frage, wie molekularer Sauerstoff in biologische Medien incorperiert ist, beschäftigt mehr Naturwissenschaftler aus allen Sparten als je zuvor.

Die Forschungen auf dem Gebiet der Prostaglandine, Leucotriene und Thromboxane, 1982 mit dem Nobelpreis für B.Samuelsson und S.Bergström (Lit.1,2,3) ausgezeichnet, lassen die entscheidende Rolle von reaktiven Sauerstoffverbindungen wie Endo- und Hydroperoxiden in der Biosynthese erkennen.

Bei der Untersuchung empfindlicher, leicht störbarer biologischer Reaktionsfolgen fällt oft die Entscheidung schwer, ob und wie molekularer Sauerstoff teilnimmt und aktiviert wird (Lit.4).Prinzipiell ist es möglich, daß Sauerstoff in seinem Triplett-Grundzustand mit aktivierten Substraten reagiert oder daß über Elektronentransfer- und Energietransferreaktionen hochaktive Teilchen wie $^1O_2$, $O_2^{-\cdot}$ (Hyperoxid), $HO_2^{\cdot}$ oder $OH^{\cdot}$ gebildet werden. Der spezifische Nachweis dieser Teilchen in vivo ist meist extrem schwierig, deshalb wird nach in vitro- Nachweisreaktionen immer noch intensiv gesucht.

Die Beschäftigung mit den Reaktionsmechanismen einfacher Oxidationsreaktionen mit aktiviertem molekularem Sauerstoff ist deshalb die notwendige Basis für die Untersuchungen in komplexeren biologischen Systemen.

Spielt in der Oxidationsreaktion Licht eine wesentliche Rolle, so können die möglichen Reaktionen in zwei Typen eingeteilt werden (Lit.5) :
Im Typ I Mechanismus wechselwirkt Sauerstoff im Grundzustand mit einem aktivierten Molekül (entweder einem Radikal oder einem Radikalion).
Im Typ II Mechanismus wird Sauerstoff aus dem Grundzustand durch einen Energietransfermechanismus in ein angeregtes Singulett-Molekül überführt und reagiert dann mit Grundzustands-Akzeptoren.

TYP I :

$$X \xrightarrow{h\nu} X^*$$

$$X^* + A\text{-}H \longrightarrow \cdot X\text{-}H + A^\cdot$$

$$A^\cdot + {}^3O_2 \longrightarrow A\text{-}OO^\cdot$$

oder :

$$X + A \xrightarrow{h\nu} X^{\cdot -} + A^{\cdot +}$$

$$X^{\cdot -} + {}^3O_2 \longrightarrow X + O_2^{\cdot -}$$

$$A^{\cdot +} + O_2^{\cdot -} \longrightarrow AO_2$$

TYP II :

$$X \xrightarrow{h\nu} X^*$$

$$X^* + {}^3O_2 \longrightarrow X + {}^1O_2$$

$$A + {}^1O_2 \longrightarrow AO_2$$

I.2. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, mittels reaktionskinetischer Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Typ II- photosensibilisierten Oxygenierung von Olefinen beizutragen.

Die verschiedenen Reaktionstypen, En-Reaktion, [4+2]-Cycloaddition, [2+2]-Cycloaddition und physikalische Löschreaktion sollten einzeln auf ihre Lösungsmittelabhängigkeit untersucht werden. Weitergehende Aussagen über die Konkurrenz mehrerer Reaktionstypen mit einer Verbindung wurden durch die Untersuchung der Oxygenierung acyclischer 1,3-Diene angestrebt.

Ein umfassendes Konzept der [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Heterocyclopentadiene wurde gesucht. Untersucht werden sollten auch die Folgereaktionen der reaktiven Primärprodukte wie Dioxetane, Endoperoxide, sekundär-Ozonide und Hydroperoxide. Durch Bestimmung von Regio- und Stereoselektivitäten, absoluten und partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsparametern und Dipolmomenten der Übergangszustände aller möglichen Singulett-Sauerstoff Reaktionstypen sollte eine Beschreibung der allgemeinen Wechselwirkung zwischen Singulett-Sauerstoff und Olefinen erhalten werden.

II. Singulett-Sauerstoff

II.1. Einleitung

Auf der Basis der Molekülorbitaltheorie postulierten Mulliken 1928 (Lit.6) und Hückel 1930 (Lit.7) unabhängig voneinander die Existenz von $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Delta_g$ - Zuständen von angeregtem molekularen Singulett-Sauerstoff neben dem Triplett-Grundzustand $^3\Sigma_g^-$. Beide erkannten auch, daß der $^1\Delta_g$ - Zustand eine geringere Energie als der $^1\Sigma_g^+$ - Zustand haben sollte.

Im November 1931 schrieb H.Kautsky (Lit.8) :
' ..... we now have explained the effect of oxygen, which we have recognized as the basic process in the photodynamic oxygen effect exhibited by fluorescing dyes during irradiation in the presence of oxygen, namly: formation of a short-lived, very reactive, diffusable type of oxygen molecule, that is generated via transfer of the excitation energy of the fluorescing dyestuff to oxygen ....' als einleitende Worte zu seiner Entdeckung des molekularen Singulett-Sauerstoffs.

Seine eleganten 'Drei-Phasen-Experimente' bewiesen, daß Singulett-Sauerstoff als kurzlebiges, freies (!) Teilchen vorkommen kann. Diese Versuche dienen auch heute noch zum Nachweis von Singulett-Sauerstoff (Lit.9,10). Dennoch standen die Erkenntnisse von Kautsky über 30 Jahre lang im erbitterten Widerstreit von Organikern und Physikochemikern. Hauptgrund für diesen Streit war Kautskys Behauptung, der von ihm erzeugte Sauerstoff wäre im $^1\Sigma_g^+$ - Zustand.

1960 konnte Seliger (Lit.11) durch Mischen von Lösungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit eine starke Chemilumineszenz bei 635 nm erzeugen. Khan und Kasha (Lit.12) wiesen 1963 nach, daß diese Leuchterscheinung chemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff zuzuordnen ist.

Die Arbeiten von Foote und Wexler zeigten, daß chemisch erzeugter und durch Photosensibilisierung generierter (Lit.13) Singulett-Sauerstoff identisch ist und bewiesen damit endgültig die Existenz dieses Teilchens bei photosensibilisierten Oxygenierungsreaktionen. Die Grundlage für diese Arbeiten bildeten Untersuchungen von Schenck (Lit.14a,b) über die verschiedenen Reaktionstypen des Singulett-Sauerstoffs.

Die Zahl der Publikationen, die sich diesen grundlegenden Arbeiten anschlossen, steigt auch heute noch unaufhaltsam. Singulett-Sauerstoff wird heute bereits industriell als Synthesereagenz eingesetzt. Die Photooxygenierung erweist sich dabei immer wieder als eine der saubersten und ergiebigsten Methoden zur selektiven Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen durch molekularen Sauerstoff (Lit.15).

Das Auftreten von $^1O_2$ in enzymatischen Systemen wird zur Zeit heftig diskutiert und die Arbeiten über Reaktionen von $^1O_2$ mit biologisch interessanten Molekülen stehen noch am Anfang. Als weitere Beispiele für die mögliche Beteiligung von Singulett-Sauerstoff seien genannt:

- lichtbedingte Krebserregung (Lit.16)
- Krebstherapie durch in vivo erzeugten $^1O_2$ (Lit.17)
- Bildung des photochemischen Smogs (Lit.18) und
- Wasserreinigung durch Sonnenlicht, Sauerstoff und Sensibilisatorfarbstoffe (G.O.Schenck, persönl.Mitteilung).

II.2. Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs

Die erste qualitative Diskussion der elektronischen Struktur des Sauerstoffmoleküls stammt von G.N.Lewis aus seiner Publikation 'The Atom and the Molecule'(Lit.19). Die zwei möglichen Lewis-Strukturen des molekularen Sauerstoffs können als Grundlage zur Diskussion des chemischen Verhaltens herangezogen werden:

(a) Elektronen gepaart

(b) Elektronen ungepaart

Die Struktur (a), in der alle Elektronen gepaart sind, entspricht einem Singulett-Zustand, während die Struktur (b) mit zwei ungepaarten Elektronen sowohl einem Singulett- als auch einem Triplett-Zustand entsprechen kann.

Die Anwendung der LCAO-MO Methode verdeutlicht das Auftreten der drei möglichen elektronischen Konfigurationen. Der Sauerstoff-Grundzustand wird durch die Elektronenkonfiguration : $O_2 \longrightarrow (\sigma\text{-Elektronen})(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$ beschrieben.

Weglassen der inneren σ-Elektronen und der Elektronen in den bindenden π-Orbitalen ergibt das einfache Bild:

$$O_2 \longrightarrow (\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$$

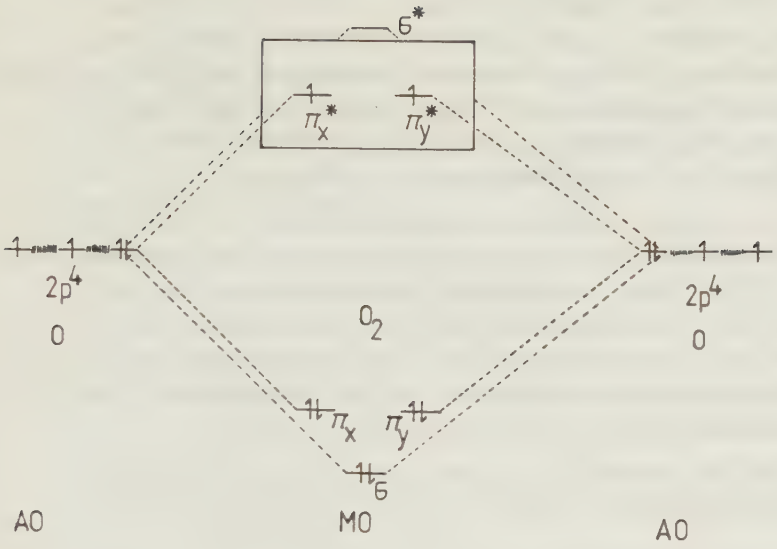


Abb.1.: Linearkombinationen der 2p-Orbitale von Sauerstoff: Elektronenkonfiguration von Sauerstoff im Grundzustand

Die π_x^* und π_y^* - Orbitale sind entartet, deshalb muß der Grundzustand nach der Hundschen Regel ein Triplett darstellen. Die davon abzuleitenden angeregten Zustände sind drei Singulett-Zustände:

$$O_2 \longrightarrow (\pi_x^* \uparrow)\,(\pi_y^* \downarrow) \qquad {}^1\Sigma$$

$$O_2 \longrightarrow (\pi_x^* \uparrow\downarrow)\,(\pi_y^{*}\ ) \qquad {}^1\Delta_x$$

$$O_2 \longrightarrow (\pi_x^{*}\ )\,(\pi_y^* \uparrow\downarrow) \qquad {}^1\Delta_y$$

neben dem Grundzustand: $O_2 \longrightarrow (\pi_x^* \uparrow)\,(\pi_y^* \uparrow)$ $\qquad {}^3\Sigma$

$^1\Delta$: :Ö=Ö: $\triangleq$:Ö⊕–Ö⊖: $\leftrightarrow$:Ö⊖–Ö⊕:

O⊕–O⊖ $\leftrightarrow$ O⊖–O⊕

Beide Σ- Zustände besitzen eine Elektronenverteilung, die zylindrische Symmetrie in Bezug auf die O-O-Einfachbindung aufweist. In den beiden Δ- Zuständen halten sich die Elektronen in einer der zwei senkrecht aufeinander stehenden Ebenen auf. $^1\Delta_x$ und $^1\Delta_y$ - Zustand sind in erster Näherung entartet. Die Annäherung eines zweiten Moleküls führt allerdings zur Aufspaltung dieser Zustände.

Die stark vereinfachte Beschreibung des $^1\Delta$- Zustandes gibt den zwitterionischen Charakter dieses Moleküls in der Reaktion mit elektronenreichen Akzeptormolekülen nicht wieder. Der zwitterionische Charakter leitet sich aus den realen Wellenfunktionen (Lit.20) des $^1\Delta$- Zustandes ab. Die Störung durch Annäherung eines zweiten Moleküls polarisiert die elektronische Struktur von $^1O_2(^1\Delta_g)$.

Die drei energetisch niedrigsten Potentialkurven des molekularen Sauerstoffs sind in Abb.2. aufgezeigt.

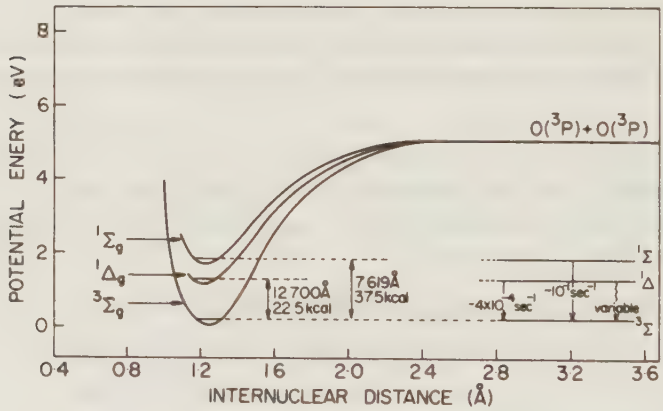


Abb.2.: Potentialkurven des molekularen Sauerstoffs (Lit.21)

II.3. Quellen für Singulett-Sauerstoff

Will man den Mechanismus einer Reaktion untersuchen, in der ein sehr kurzlebiges Teilchen in situ erzeugt wird, so ist es angebracht, über mehrere, unabhängige Synthesewege zu verfügen. Für Singulett-Sauerstoff trifft dies in ausgezeichneter Weise zu.

Fünf unabhängige Wege zu Singulett-Sauerstoff werden heute hauptsächlich beschritten:

- (1) Mikrowellenentladung in Gegenwart von O_2 (Lit.22), CO_2 (Lit.23), N_2O oder NO (Lit.24).
- (2) Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid(Lit.11)
- (3) Thermolyse von Triaryl- oder trialkylphosphinozoniden (Lit.25)
- (4) Thermolyse von Endoperoxiden polyaromatischer Verbindungen (Lit.26)
- (5) Triplett-Singulett oder Singulett-Singulett-Energie-Transfer-Reaktionen (Lit.27)

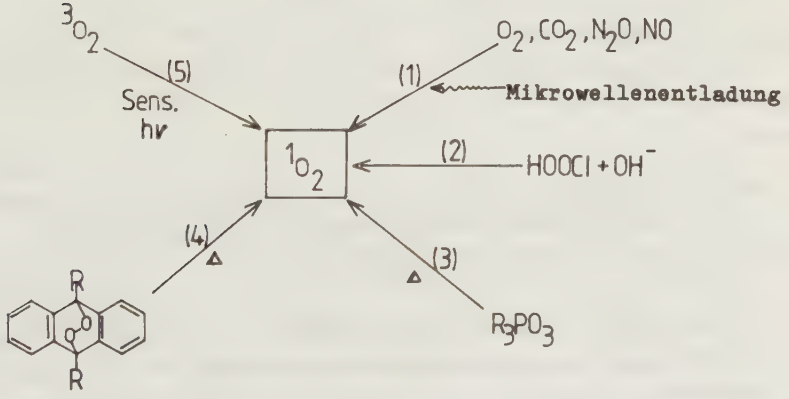


Abb.3.: Quellen für $^1O_2$

Allerdings besitzt nur eine dieser Methoden alle wünschbaren Vorteile, wie:

- keine Nebenprodukte durch den $^1O_2$-Erzeugungsschritt
- Temperaturunabhängigkeit der Reaktion
- keine Sekundärreaktionen mit Substratmolekülen
- Lösungsmittelunabhängigkeit (siehe II.5.)

Diese Methode ist die Energie-Transfer-Reaktion mit Triplett- oder Singulett-Sensibilisatoren:

Sowohl S_1 als auch T_1 - Zustände organischer Moleküle reagieren sehr effizient mit Triplett-Sauerstoff. Sowohl der $^1\Sigma$- als auch der $^1\Delta$-Zustand kann via Energie-Transfer-Reaktion erzeugt werden.

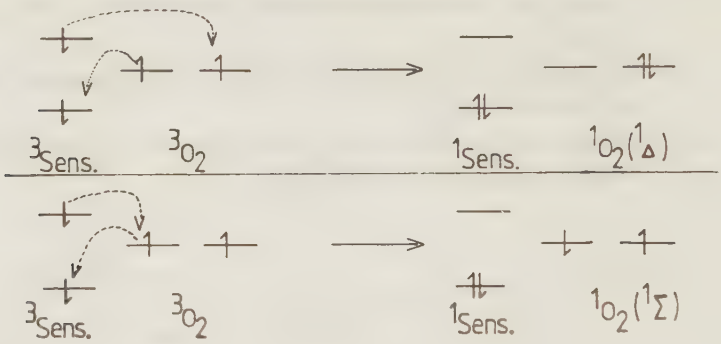


Abb.4.: Beschreibung der Triplett-sensibilisierten Erzeugung von Singulett-Sauerstoff über einen Elektronen-Austausch-Mechanismus.

Der Triplett-Singulett-Energietransfer wird in Abbildung 4 über einen Elektronenaustauschmechanismus verdeutlicht; auch andere Mechanismen sind denkbar (Emissions-Absorptions-Mechanismus).

Die Löschung eines Triplett-Sensibilisatormoleküls durch Triplett-Sauerstoff kann jedoch unter Berücksichtigung der Spinstatistik (Lit.28) nur bei jedem neunten Stoß zu einem Singulett-Sauerstoff-Molekül führen.

$$^3S^* + {}^3O_2 \underset{}{\overset{k_d/9}{\rightleftharpoons}} {}^1[S....O_2]^* \longrightarrow {}^1S + {}^1O_2 \quad (1)$$

$$^3S^* + {}^3O_2 \underset{}{\overset{k_d/3}{\rightleftharpoons}} {}^3[S....O_2]^* \longrightarrow {}^1S + {}^3O_2 \quad (2)$$

$$^3S^* + {}^3O_2 \underset{}{\overset{5k_d/9}{\rightleftharpoons}} {}^5[S....O_2]^* \quad (3)$$

Die maximal erreichbare Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $O_2(^3\Sigma) \longrightarrow O_2(^1\Delta)$ beträgt deshalb 1/9 der diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Mit $k_d/3$ wird der Exciplex mit Triplett-Multiplizität gebildet, der Exciplex mit Quintuplett-Multiplizität wird mit $5\ k_d/9$ gebildet.

Spielt der Spinaustauschmechanismus über den Reaktionsweg (2) eine wesentliche Rolle, kann die Triplett-Löschkonstante bis auf $4\ k_d/9$ ansteigen, die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Produktion auf 0.25 abfallen. So beträgt die Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute über Triplett-Benzophenon nur 0.4 (Lit.21).

Für viele Farbstoffmoleküle wird angenommen, daß die Reaktion (1) die dominierende Rolle spielt, während die Triplett- und Quintuplett-Exciplexe in (2) und (3) sehr effizient die Triplett-Ausgangskomponenten zurückbilden.

Angeregte Singulett-Zustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen können durch Triplett-Sauerstoff mit annähernd diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gelöscht werden.

Zwei prinzipielle Wege stehen dafür zur Verfügung:
Fall(a): Die S_1-T_1 Energielücke des angeregten Moleküls ist größer als die $^3\Sigma$-$^1\Delta$- Energiedifferenz(22,5 kcal/mol) :

$$S_1^* + {}^3O_2 \longrightarrow T_1^* + {}^1O_2 \quad (ET)$$

Liegt der gebildete T_1^* - Zustand noch mit ausreichender T_1^*-S_0 Energielücke vor, so kann sich ein weiterer Energie-Transfer-Schritt anschließen:

$$T_1^* + {}^3O_2 \longrightarrow S_0 + {}^1O_2 \quad (ET)$$

so daß die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Erzeugung auf 2 ansteigen kann (Lit.30).

Fall(b): Die S_1-T_1 Energielücke ist kleiner als die $^3\Sigma$-$^1\Delta$-Energiedifferenz: Hier katalysiert Triplett-Sauerstoff das Inter-System-Crossing zum Triplett-Zustand des Farbstoffs:

$$S_1^* + {}^3O_2 \longrightarrow T_1^* + {}^3O_2 \quad (ISC)$$

Die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Prozesse (a) und (b) können in der gleichen Größenordnung liegen: für (a): Anthracen ($\Delta E(S_1\text{-}T_1) \doteq 34$ kcal/Mol)
$k_q(S_1) = 3 \cdot 10^{10}$ l/Mol sec (Lit.31)
für (b): Triphenylen ($\Delta E(S_1\text{-}T_1) = 15$ kcal/Mol)
$k_q(S_1) = 2 \cdot 10^{10}$ l/Mol sec (Lit.32)
Die Löschung des Anthracen-Tripletts findet mit $k_q(T_1) = 3 \cdot 10^9$ l/Mol sec statt, ist also eine Größenordnung langsamer als die Löschung des Anthracen-Singuletts (aus den oben beschriebenen Gründen).

II.4. Spektroskopie von Singulett-Sauerstoff

Die Entwicklung von laserspektroskopischen Meßsystemen und hochempfindlichen Detektoren im Infrarotbereich erlaubte in den letzten Jahren die Aufnahme von Singulett-Sauerstoff-Emissionsspektren und dadurch auch die direkte Bestimmung von Lösch- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie.(Lit.33,34)

Die Emissionslinie bei $\lambda = 1272$ nm wird dem Übergang $^1\Delta_g(v'=0) \longrightarrow {}^3\Sigma_g^-(v=0)$ zugeordnet, die Linie bei $\lambda = 1588$ nm wird dem Übergang $^1\Delta_g(v'=0) \longrightarrow {}^3\Sigma_g^-(v=1)$ zugeordnet.

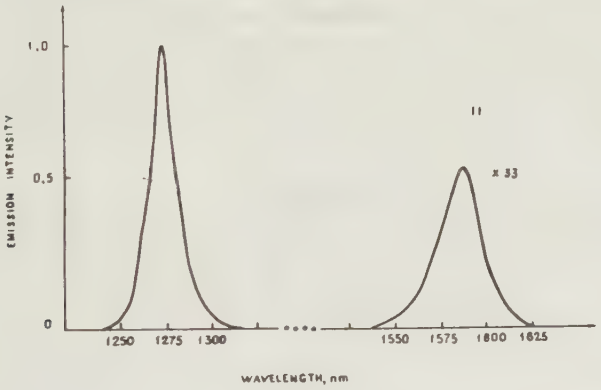


Abb.5. Porphyrin-photosensibilisierte $^1O_2$ - Lumineszenz in CCl_4 bei Raumtemperatur (Lit.35)

Daneben tritt bei hohen Sauerstoffkonzentrationen noch eine Emissionslinie bei $\lambda = 635$ nm auf, dem ein Singulett-Singulett-Annihilationsprozess: $2 \cdot {}^1O_2 \longrightarrow 2 \cdot {}^3O_2 + h\nu$ zugrundegelegt wird. Diese 'Dimol'- Emission tritt besonders stark bei der chemischen Erzeugung von Singulett-Sauerstoff aus H_2O_2 und OCl^- auf (Lit.36).

II.5. Lebensdauern von Singulett-Sauerstoff

Die 'reinen' Lebensdauern von $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ - Singulett-Sauerstoff für die Prozesse: $^1O_2 \longrightarrow {}^3O_2$ betragen $2{,}7 \cdot 10^3$ Sekunden für den $^1\Delta$ - Zustand und 7,1 Sekunden (Lit.21) für den $^1\Sigma$ - Zustand. Der strahlungslose Übergang $^1\Delta \longleftarrow {}^1\Sigma$ ist spinerlaubt, der Übergang $^3\Sigma \longleftarrow {}^1\Delta$ ist spinverboten. Reaktionen von Singulett-Sauerstoff finden deshalb immer mit dem $^1\Delta$- Zustand statt.

Die Lebensdauern von $^1O_2$ in organischen Lösungsmitteln und in Wasser wurden in den letzten Jahren eingehend von einer Reihe von Arbeitskreisen untersucht. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte stammen aus drei Publikationen von D.R.Kearns und Mitarbeitern (Lit.38,39,41). Methode zur Bestimmung war hierbei die Messung der Ausbleichungsgeschwindigkeit von Diphenylisobenzofuran nach einem Laserpuls.

Neuere Arbeiten von Schuster (Lit.37) und Byteva (Lit.40) beruhen auf der Messung der Phosphoreszenz von Singulett-Sauerstoff bei 1272 nm und 1588 nm nach der Anregung eines Farbstoffes durch einen kurzen Laserpuls. Die von Schuster bestimmten Lebensdauern stimmen bis auf den Wert für Chloroform gut mit den Kearns-Werten überein. Der Chloroformwert wurde auch von Byteva um den Faktor 4 größer bestimmt und kann heute als zuverlässig angesehen werden, wie die Ergebnisse meiner Arbeiten zeigen (siehe besonders Kap.VI.7.)

Interessant sind Beobachtungen von Schuster und Byteva, daß die Größe der bestimmten Lebensdauern von der Laserpulsenergie und von der Konzentration an Singulett-Sauerstoff abhängt. Dieser Effekt tritt besonders deutlich in chlorierten Lösungsmitteln auf.

Der Effekt der Konzentrationsabhängigkeit kann über das verstärkte Auftreten der Dimol-Emission erklärt werden (siehe II.4.).

Der signifikanteste Unterschied in den bestimmten Lebensdauern tritt für CCl_4 als Lösungsmittel auf: während Schuster (900 μs) und Kearns (700 μs) ähnliche Werte angeben, bestimmten Byteva et al. den Wert zu τ = 26000 μs. Die in dieser Arbeit durchgeführten kinetischen Untersuchungen favorisieren den Wert von 800 +/- 100 μs allerdings erheblich (siehe Folgekapitel).

Lösungsmittel	Lebensdauer τ (μs)			k_d ($1/\tau_{^1O_2}$) für b,c,e	
Gasphase	80000(f)			-	
$CFCl_3$	1000(e)			$0.10 \cdot 10^4$	sec^{-1}
CCl_4	700(b)	900(a)	26000(d)	0.14	"
$CHCl_3$	265(a)	250(d)	60(e)	1.67	"
CH_2Cl_2	100(a)	91(d)	105(e)	0.95	"
CH_3CN	30(b)	61(a)		3.33	"
$(CH_3)_2CO$	26(b)	40(a)	51(d)	3.85	"
C_6H_6	24(b)	32(a)	30(d)	4,17	"
CH_3OH	7(c)			14.30	"
H_2O	2(c)			50.00	"

Tab.1.: Lebensdauern von $^1O_2$ in hier relevanten Solventien
(a) : Lit.37 (b) : Lit.38 (c) : Lit.39
(d) : Lit.40 (e) : Lit.41 (f) : Lit.42

II.6. Reaktionen des molekularen Singulett-Sauerstoffs

II.6.1. Cycloadditionen

Singulett-Sauerstoff erweist sich generell als stark elektrophiles Teilchen. Konjugierten acyclischen und cyclischen 1,3-Dienen gegenüber reagiert es als Dienophil, elektronenreichen Monoolefinen mit allylständigen Wasserstoffatomen gegenüber reagiert es als Enophil.

Fehlen allylständige Wasserstoffatome oder sind nur Wasserstoffatome an Brückenkopfpositionen zugänglich, so tritt die [2+2]- Cycloaddition unter Bildung von 1,2-Dioxetanen in den Vordergrund.

Auf weitere Einzelheiten und auf mechanistische Überlegungen wird in den Einleitungen zu den Einzelkapiteln eingegangen.

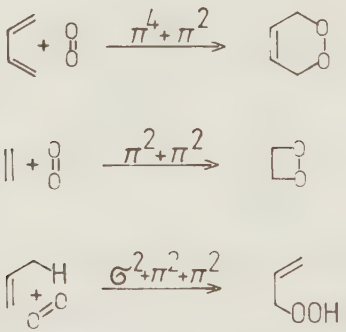
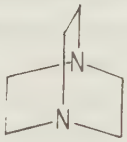


Abb.6.: Cycloadditionsreaktionen mit Singulett-Sauerstoff

II.6.2. Amine und Sulfide

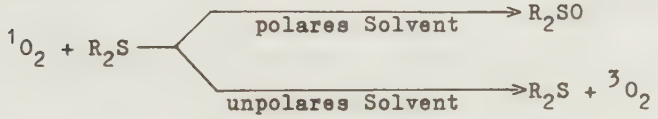
1,4-Diaza-bicyclo-[2.2.2.]-octan (DABCO) löscht $^1O_2$ ohne jede Reaktion in allen bekannten Lösungsmitteln (Lit.43) und wird deshalb auch oft als 'Singulett-Sauerstoff-Sonde' benützt. Andere Amine reagieren in mehr oder weniger ausgeprägtem Umfang zu meist komplexen Produktgemischen.

Ein bekannter Prozess ist die Oxidation von Alkylgruppen in der α-Position zum Stickstoff. Abstrahierbare Wasserstoffatome α zum Stickstoffatom sind für diesen Prozess notwendig (Lit.44), ohne sie fungieren Amine als reine Löscher.



DABCO

Sulfide reagieren mit Singulett-Sauerstoff, löschen ihn aber auch. Das Verhältnis zwischen Löschreaktion und chemischer Reaktion ist stark lösungsmittelabhängig (Lit.45). In polaren Lösungsmitteln dominiert die chemische Reaktion, während in unpolaren Lösungsmitteln die Löschreaktion überwiegt. Die Produkte der chemischen Reaktion, Sulfoxide, reagieren nicht mehr mit Singulett-Sauerstoff.



II.6.3. Löschreaktionen

Als Löschreaktion ("Quenching") soll im folgenden jede Reaktion zwischen Singulett-Sauerstoff und einem anderen Molekül im Grund- oder im angeregten Zustand bezeichnet werden, die zu Triplett-Sauerstoff führt. Ob dabei das als Löscher fungierende Molekül unverändert aus diesem Prozess hervorgeht, oder ob es chemisch (Isomerisierung etc.) oder physikalisch (angeregter Singulett- oder Triplettzustand) verändert wird, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab.

Zwei prinzipielle Löschreaktionspfade werden heute diskutiert:

(a) Energie-Transfer-Quenching:

Liegt der Triplettzustand des Löschers weniger als 22 kcal/Mol über dem Grundzustand des Löschers, so kann Energie-Transfer auftreten. Das bekannteste Beispiel für diese Reaktion ist die Löschung von Singulett-Sauerstoff durch ß-Carotin. Die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstante wird hierbei zu 10^{10} $M^{-1}sec^{-1}$ bestimmt (Lit.46), eine der größten ($k_r \approx k_{diff.}$) bekannten Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Prozesse. Die Reaktion wird dabei folgendermaßen formuliert:

$$^1O_2 + {}^1Q \longrightarrow {}^3O_2 + {}^3Q^*$$

Auch der Löschprozess durch angeregte Triplettzustände von Sensibilisatormolekülen wurde beschrieben, er tritt jedoch nur bei sehr hohen $^3Q^*$- Konzentrationen auf (Laser-flash-Experimente) :

$$^1O_2 + {}^3Q^* \longrightarrow {}^3O_2 + {}^1Q^*$$

(b) Charge-Transfer-Quenching :
Die Reaktion des elektronenarmen Singulett-Sauerstoff-Moleküls mit Donor-Molekülen kann zu einem Charge-Transfer-Komplex führen. Die Beschränkungen der Inter-System-Crossing-Reaktion sind hierbei teilweise aufgehoben, der Komplex kann zu Triplett-Sauerstoff und dem Donormolekül im Grundzustand dissoziieren.(Lit.47a)

Da es sich hierbei um die Löschreaktion eines angeregeten Akzeptormoleküls durch ein Donormolekül im Grundzustand handelt, müssen die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rehm-Weller-Beziehung gehorchen (Lit.47b). dies wurde auch in einigen Fällen nachgewiesen.
So korrelieren die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion verschiedener Amine mit Singulett-Sauerstoff gut mit ihren Ionisationspotentialen. Die Löschreaktion via Charge-Transfer-Komplexe kann folgendermaßen formuliert werden:

$$ {}^1D + {}^1O_2 \longrightarrow \left[D^+ \ldots O_2^-\right]^1 \longrightarrow \left[D^+ \ldots O_2^-\right]^3 \longrightarrow {}^1D + {}^3O_2 $$

III. Reaktionskinetik photosensibilisierter Oxygenierungen

III.1. Photoprimärprozesse und Folgereaktionen

Folgende Primärprozesse und Folgereaktionen sind bei der Kinetik der Photooxygenierungsreaktionen zu berücksichtigen (Lit.5,48):

$^1S_o + h\nu$	$\xrightarrow{I_{abs.}}$	$^1S_1$	Absorption
$^1S_1$	$\xrightarrow{k_2}$	$^1S_o + h\nu_f$	Fluoreszenz
$^1S_1$	$\xrightarrow{k_3}$	^1S_o	Internal Conversion
$^1S_1$	$\xrightarrow{k_4}$	$^3S_1$	Inter-System Crossing
$^3S_1$	$\xrightarrow{k_5}$	^1S_o	Inter-System Crossing
$^1S_1 + {}^3O_2$	$\xrightarrow{k_6}$	$^1S_o + {}^1O_2$	Energie-Transfer
$^3S_1 + {}^3O_2$	$\xrightarrow{k_7}$	$^1S_o + {}^1O_2$	Energie-Transfer
$^1O_2$	$\xrightarrow{k_d}$	$^3O_2$	strahlungslose Desaktivierung
$^1O_2 + A$	$\xrightarrow{k_r}$	AO_2	Produktbildungsschritt
$^1O_2 + A$	$\xrightarrow{k_q^A}$	$^3O_2 + A$	Löschreaktion (Akzeptor)
$^1O_2 + {}^1S_o$	$\xrightarrow{k_q^S}$	$^3O_2 + {}^1S_o$	Löschreaktion (Sensibilisator)

Es bedeuten:

^1S_o	Singulett-Grundzustand	des Sensibilisators
$^1S_1$	erster angeregter Singulettzustand	
$^3S_1$	erster angeregter Triplettzustand	
A	Singulett-Grundzustand des Akzeptors	
AO_2	Produkt	
$^3O_2$	Triplett-Grundzustand des Sauerstoffs ($^3\Sigma_g^-$)	
$^1O_2$	Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$)	

III.2. Formalkinetik

Die Geschwindigkeit des Produktbildungsschrittes ist gegeben durch den Ausdruck:

$$v = - d[A]/dt = d[AO_2]/dt = I_{abs.} \Phi_{AO_2} \quad (1)$$

Die Quantenausbeute der Produktbildung ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\Phi_{AO_2} = \frac{[^3O_2]}{k_2+k_3+k_4+k_6[^3O_2]} \left(k_6 + \frac{k_4 k_7}{k_5+k_7[^3O_2]} \right) \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (2)$$

Der erste Teil dieser Gleichung stellt die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Bildung dar:

$$\Phi_{AO_2} = \Phi_{^1O_2} \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (3)$$

Durch Einsetzen von (2) und (3) in (1) resultiert folgender Ansatz für die Geschwindigkeit der Produktbildung:

$$v = I_{abs.} \Phi_{^1O_2} \frac{k_r[A]}{k_d+k_r[A]+k_q^A[A]+k_q^S[S]} \quad (4)$$

Der Ausdruck $I_{abs.}\Phi_{^1O_2}$ wird als Effizienz der $^1O_2$ - Bildung bezeichnet.

III.3. Zur experimentellen Bestimmung der Effizienz der Singulett-Sauerstoff-Bildung

Hierzu eignet sich die Verwendung von 2,5-Dimethylfuran (2,5-DMF) als Standardakzeptor (Lit.5,48), wie für methanolische Lösung gezeigt worden konnte. Diese Standardreaktion sollte auf polare und nicht-polare Lösungsmittel erweitert werden. Wie in Kapitel IV gezeigt wird, beeinflussen die Primär- und Folgeprodukte der 2,5-DMF-Oxygenierung in den verschiedenen Lösungsmitteln die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit, also die Bestimmung der Effizienz der $^1O_2$-Bildung nicht.
Wird 2,5-DMF in Konzentrationen über $7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l in Tetrachlorkohlenstoff oder in Konzentrationen über $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l in Methanol photooxygeniert, so resultiert eine lineare Sauerstoffaufnahme (nullte Ordnung).

Die Steigung dieser Aufnahmekurve entspricht der Effizienz der Singulett-Sauerstoff-Bildung, da für die Zahl der umgesetzten 2,5-DMF-Moleküle ausschließlich das Produkt $I_{abs.}\Phi_{^1O_2}$ verantwortlich ist.

Zwei Vorraussetzungen müssen allerdings erfüllt sein, um obigen Ansatz für die Kinetik anzuwenden:
(1) 2,5-Dimethylfuran löscht Singulett-Sauerstoff nicht und
(2) oberhalb der Totalabsorption hat die Variation der Sensibilisatorkonzentration keinen Einfluß auf die limitierende Geschwindigkeit (v_o).

Ohne genaue Messungen des Photonenflußes und der Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoff-Bildung kann die Voraussetzung (1) nicht eindeutig bewiesen werden. Allerdings kann ein sehr überzeugendes Argument aus den durchgeführten Versuchen abgeleitet werden:

Alle Akzeptoren,die schnell genug reagieren, um sie in deutlich höheren Konzentrationen als der Halbwertskonzentration einzusetzen, zeigen den gleichen Effizienzwert v_o .
In Abbildung 7 ist dies an den Orginalaufnahmekurven für 2,5-DMF, 2,3-Dimethyl-2-buten und 2-Methyl-2-buten aufgezeigt.

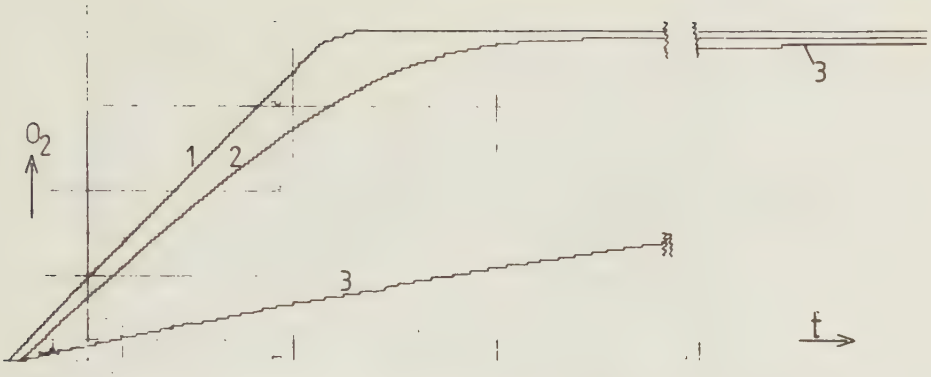


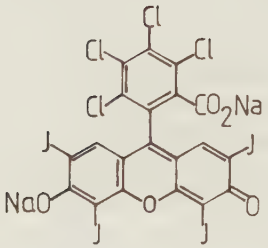
Abb.7.: Sauerstoffaufnahmekurven bei der Photooxygenierung von 2,5-DMF(1), 2,3-Dimethyl-2-buten(2) und 2-Methyl-2-buten(3) in Methanol (Sens.: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l RB)

Bei hohen Konzentrationen erreicht 2,3-Dimethyl-2-buten den gleichen v_o-Wert wie 2,5-DMF. 2-Methyl-2-buten kann nicht in ausreichend hohen Konzentrationen eingesetzt werden.

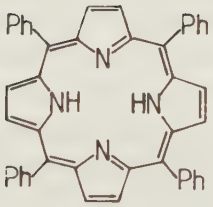
Die in Kapitel VI.3. besprochenen substituierten Furane erreichen alle bei ausreichend hohen Konzentrationen den v_o-Wert.

Um Vorraussetzung (2) zu untersuchen, wurde 2,5-DMF bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen photooxygeniert und die v_o-Werte bestimmt. Tabelle 2 zeigt die v_o-Werte für die Lösungsmittel, in denen Tetraphenylporphin als Sensibilisator eingesetzt wurde, Tabelle 3 zeigt die Werte für die Lösungsmittel, in denen Rose-Bengal als Sensibilisator eingesetzt wurde. Diese Farbstoffe sollen im Folgenden mit TPP und RB abgekürzt werden.

Die absoluten Werte für v_o hängen von der verwendeten Bestrahlungsapparatur und der Lichtquelle ab (siehe exp.Teil).



RB



TPP

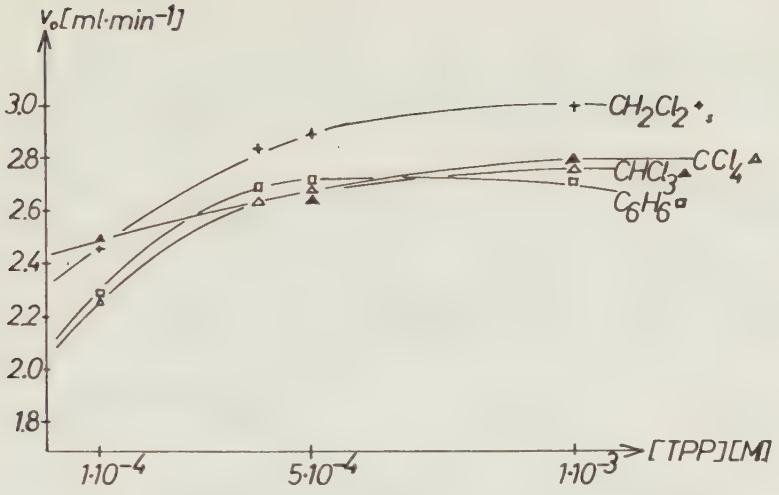


Abb.8.: v_0-Werte mit TPP als Sensibilisatorfarbstoff

Konz.·10^4 / Solvent	1	2	4	5	10	Mol/l
CCl_4	2.26	2.38	2.63	2.70	2.75	
CH_2Cl_2	2.45	2.63	2.82	2.89	2.98	
$CHCl_3$	2.48	2.55	2.63	2.67	2.81	
C_6H_6	2.28	2.36	2.64	2.68	2.70	

Tab.2.: v_0-Werte mit TPP als Sensibilisator (ml O_2/min)

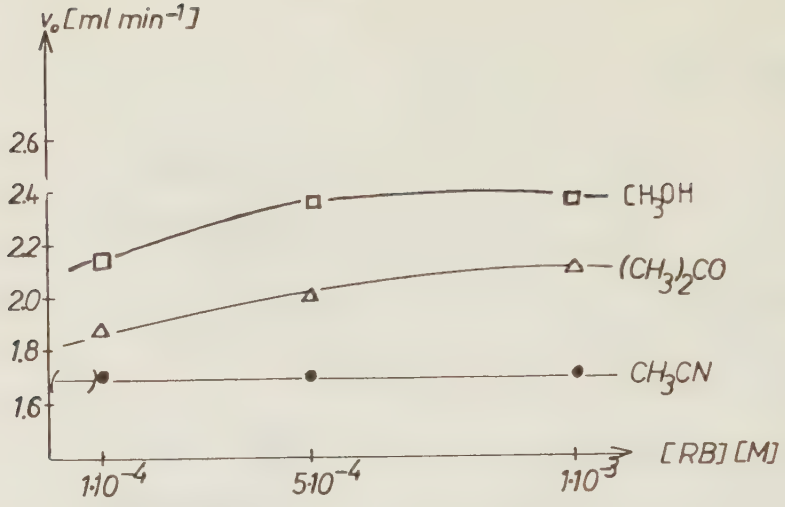


Abb. 9.: v_0-Werte mit RB als Sensibilisatorfarbstoff

Konz.·10^4 / Solvent	1	2	4	5	10	Mol/l
CH_3OH	2.15	2.21	2.28	2.31	2.33	
CH_3CN	1.62	1.61	1.65	1.66	1.67	
$(CH_3)_2CO$	1.68	1.75	1.80	1.83	1.86	

Tab.3.: v_0-Werte mit RB als Sensibilisator (ml O_2/min)

Fazit: Setzt man RB oder TPP in Konzentrationen zwischen $4 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-3} Mol/l ein, so erhält man mit 2,5-DMF in jedem Lösungsmittel die charakteristische Effizienz der $^1O_2$-Bildung v_o.

Wird nun in (4) der Ausdruck $I_{abs.} \Phi_{^1O_2}$ gleich v_o gesetzt, so resultiert:

$$v = v_o \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A] + k_q^A [A] + k_q^S [S]} \qquad (5)$$

Umformung führt zu:

$$v_o/v = \underbrace{1 + \frac{k_q^A}{k_r}}_{\underline{y}} + \left(\underbrace{\frac{k_d}{k_r} + \frac{k_q^S [S]}{k_r}}_{\underline{s}} \right) [A]^{-1} \qquad (6)$$

Die Werte v_o/v und $1/[A]$ sind experimentell zugänglich. Durch Auftragen von v_o/v (Ordinate) gegen $1/[A]$ (Abszisse) kann ein Achsenabschnitt $\underline{y}$ und eine Steigung $\underline{s}$ errechnet werden. In Abbildung 10 ist dies für die Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten(2) und 2-Methyl-2-buten(3) in CCl_4 aufgezeigt.

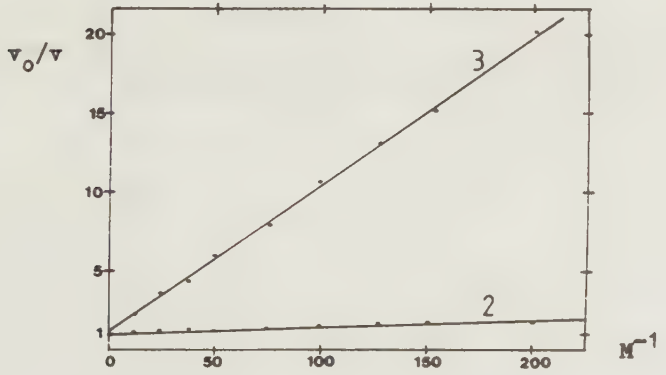


Abb.10.: Korrelation von v_o/v(Ordinate) gegen $1/[A]$ (Abszisse) für Tetra- und Trimethylethylen (in CCl_4)

Ist k_q^S sehr klein verglichen mit k_r, so führt die Variation der Sensibilisatorkonzentration zu keinem Einfluß auf den s-Wert. Die Steigung s kann dann dem ß-Wert (definiert als k_d/k_r) gleichgesetzt werden und aus diesem durch Berücksichtigung der Literaturlebensdauern die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r errechnet werden.

Ist k_q^S vergleichbar groß oder größer als k_r, so führt die Erhöhung der Sensibilisatorkonzentration zu einem Anwachsen des s-Wertes. In diesem Fall muß auf eine Sensibilisatorkonzentration von 0 extrapoliert werden.

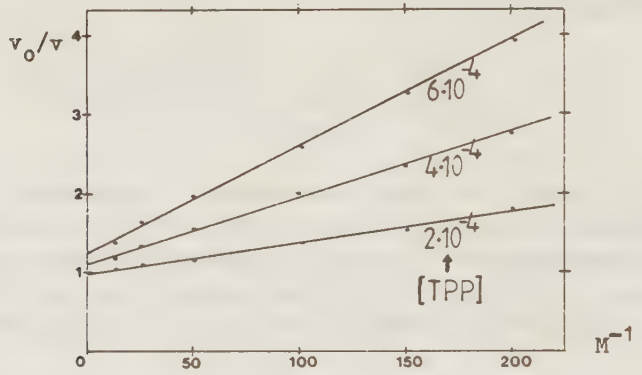


Abb.11.: Korrelation von v_0/v gegen 1/[A] bei verschiedenen TPP-Konzentrationen (Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten in CCl_4)

In Abbildung 12 wird die Abhängigkeit der s-Werte von der Sensibilisatorkonzentration in verschiedenen Lösungsmitteln aufgezeigt. Folgende Feststellungen können hier vorweggenommen werden (Werte siehe Kapitel IX):

(a) eine Löschung von $^1O_2$ durch RB in Methanol, Acetonitril oder Aceton konnte nicht festgestellt werden. (Abb.13)

(b) eine Löschung von $^1O_2$ durch TPP in Benzol konnte ebenfalls nicht festgestellt werden

(c) Singulett-Sauerstoff wird durch TPP in CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 annähernd gleich schnell (siehe Tab.4) gelöscht. (Abb.12)

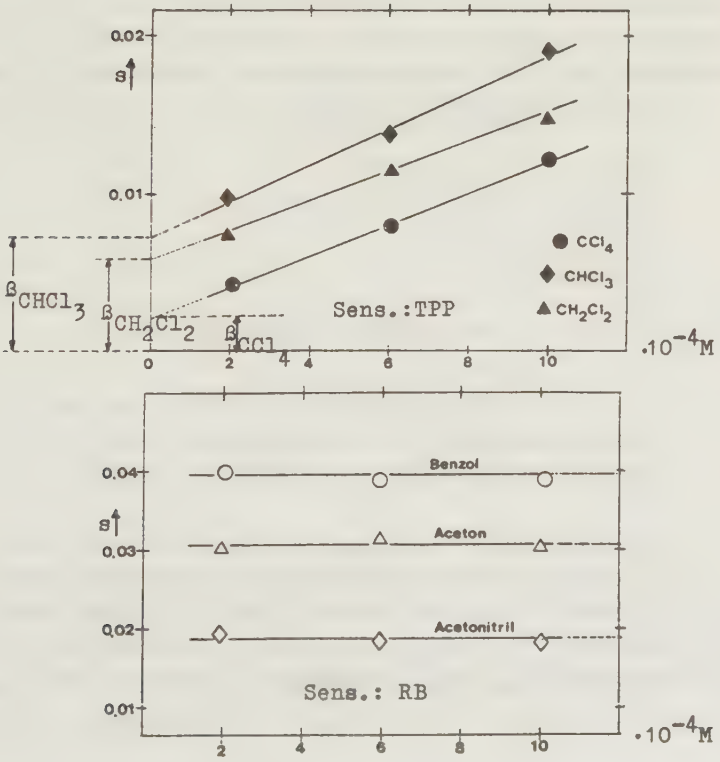


Abb.12,: Abhängigkeit der s-Werte von der Sens.-Konzentration
Abb.13. bei der Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten

Die Geraden in Abb.12 gehorchen folgender Beziehung:

$$s = \beta + \frac{k_q^S}{k_r} [S] \qquad (7)$$

Aus den Achsenabschnitten dieser Korrelationen kann also der 'wahre' ß-Wert abgelesen werden, während die Steigungen jetzt den Bruch k_q^S/k_r wiedergeben. Aus dem ß-Wert kann unter Zuhilfenahme der k_d-Literaturwerte die absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r berechnet werden.

Aus dieser kann wiederum durch Einsetzen in (7) der k_q^S - Wert berechnet werden.

Lösungsmittel	k_q^S $(M^{-1} \cdot sec^{-1})$
CCl_4	$1.00 \cdot 10^7$
$CHCl_3$	$2.98 \cdot 10^7$
CH_2Cl_2	$1.57 \cdot 10^7$

Tab.4.: Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten in chlorierten Lösungsmitteln mit TPP als Sens.

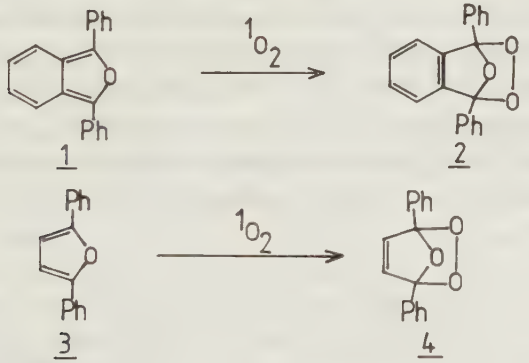
Die k_q^S - Werte erweisen sich als von dem verwendeten Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren unabhängig. Sie sind mit TPP als Sensibilisator nur in denjenigen Lösungsmitteln meßbar, in denen $^1O_2$ relativ langlebig ($\tau > 100\ \mu s$, Tab.1.) ist.

IV. [4+2]- Cycloadditionen von $^1O_2$ an Furane

IV.1. Einleitung und Literatur

Die ersten Arbeiten über Furan - endoperoxide stammen von Schenck und Mitarbeitern (Lit.49,50). Diese und die folgenden Arbeiten (Lit.51) beschäftigen sich mit der Umsetzung alkylsubstituierter Furane mit Singulett-Sauerstoff in alkoholischen Lösungen. Hierbei wurden jedoch immer nur Abfangprodukte, nicht aber die als Endoperoxide postulierten Primärprodukte isoliert, wie in einer späteren Arbeit von Foote und Schenck aufgezeigt wurde (Lit.52).

Das erste stabile Furan - endoperoxid wurde 1946 von Dufraisse (Lit.53) durch Photooxygenierung von 2,5-Diphenylisobenzofuran 1 dargestellt. Einige Jahre später gelang die Isolierung des Endoperoxids von 2,5-Diphenylfuran 4 durch analoge Umsetzung von 3 mit Singulett-Sauerstoff.



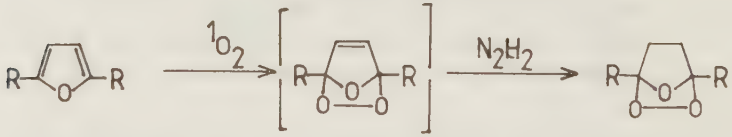
Es zeigte sich, daß der Zugang zu alkylsubstituierten Furan - endoperoxiden ungleich schwerer ist als der zu den stabileren und meist kristallinen arylsubstituierten Furan - endoperoxiden. Beide Substanzgruppen besitzen das Strukturmerkmal eines sekundär- Ozonids. Diese Tatsache verdeutlicht die extreme Instabilität und Reaktivität dieser Verbindungen.

Über den Grundkörper, also das Endoperoxid des unsubstituierten Furan 6, berichteten 1966 Koch und Schenck (Lit.54). Er wurde durch Photooxygenierung von Furan 5 bei - 100°C in einem 2:2:1 Lösungsmittelgemisch aus Methanol, iso-Propanol und Aceton dargestellt und explodiert bei Temperaturen oberhalb von -10°C heftig. Spektroskopische Daten fehlen allerdings völlig und die von mir gesammelten Erfahrungen über Photooxygenierungen in alkoholischen Lösungen lassen es zweifelhaft erscheinen, daß unverändertes 6 aus dem Lösungsmittelgemisch isoliert werden kann.

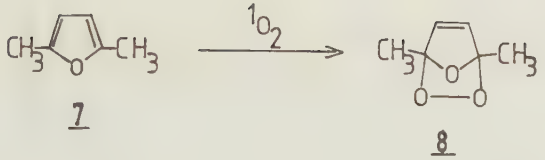
5 6

Die Arbeiten von Scarpati und Mitarbeitern erbrachten in den letzten Jahren neue Erkenntnisse über den Mechanismus von Umlagerungsreaktionen akzeptorsubstituierter Furan - endoperoxide in aprotischen Lösungsmitteln (Lit.55).

Die Anwendung des Reduktionsmittels Diimin zur Hydrierung ungesättigter Endoperoxide machte eine Reihe gesättigter bicyclischer sekundärer Ozonide zugänglich (Lit.56).



Das Vorliegen des Endoperoxids des 2,5-Dimethylfurans 8 in Lösung konnte spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden (Lit.57,58). Es gelang mir, 8 in Substanz zu isolieren und zu charakterisieren (Lit.59).



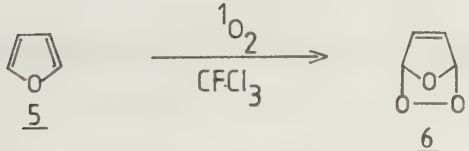
7 8

Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Primärprodukte der Singulett-Sauerstoff- Addition an verschiedene alkylsubstituierte Furane aufzuklären und die Folgereaktionen in aprotischen/unpolaren sowie in protischen/polaren Lösungsmitteln zu untersuchen.

IV.2. Photooxygenierung von Furan 5

Wird eine 0.1 molare Lösung von 5 in $CFCl_3$ (Freon 11) bei -78°C in Gegenwart von Tetraphenylporphin (TPP) unter Durchleiten von gasförmigen Sauerstoff mehrere Stunden belichtet, so bildet sich quantitativ das Endoperoxid 6. Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden direkt aus der Belichtungslösung heraus bei -50°C aufgenommen. Sowohl im ^{1}H-NMR- als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum treten nur zwei Signale auf, die eindeutig der Verbindung 6 zugeschrieben werden können.

Bei der Belichtung höherkonzentrierter Lösungen von 5 in Freon 11 fiel 6 in Form farbloser Kristalle aus. Diese wurden bei tiefen Temperaturen abgefrittet. Eine weitere Charakterisierung verhinderte die Tatsache, daß reines 6 sich bei Temperaturen um die -20°C explosionsartig zersetzte.



5 6

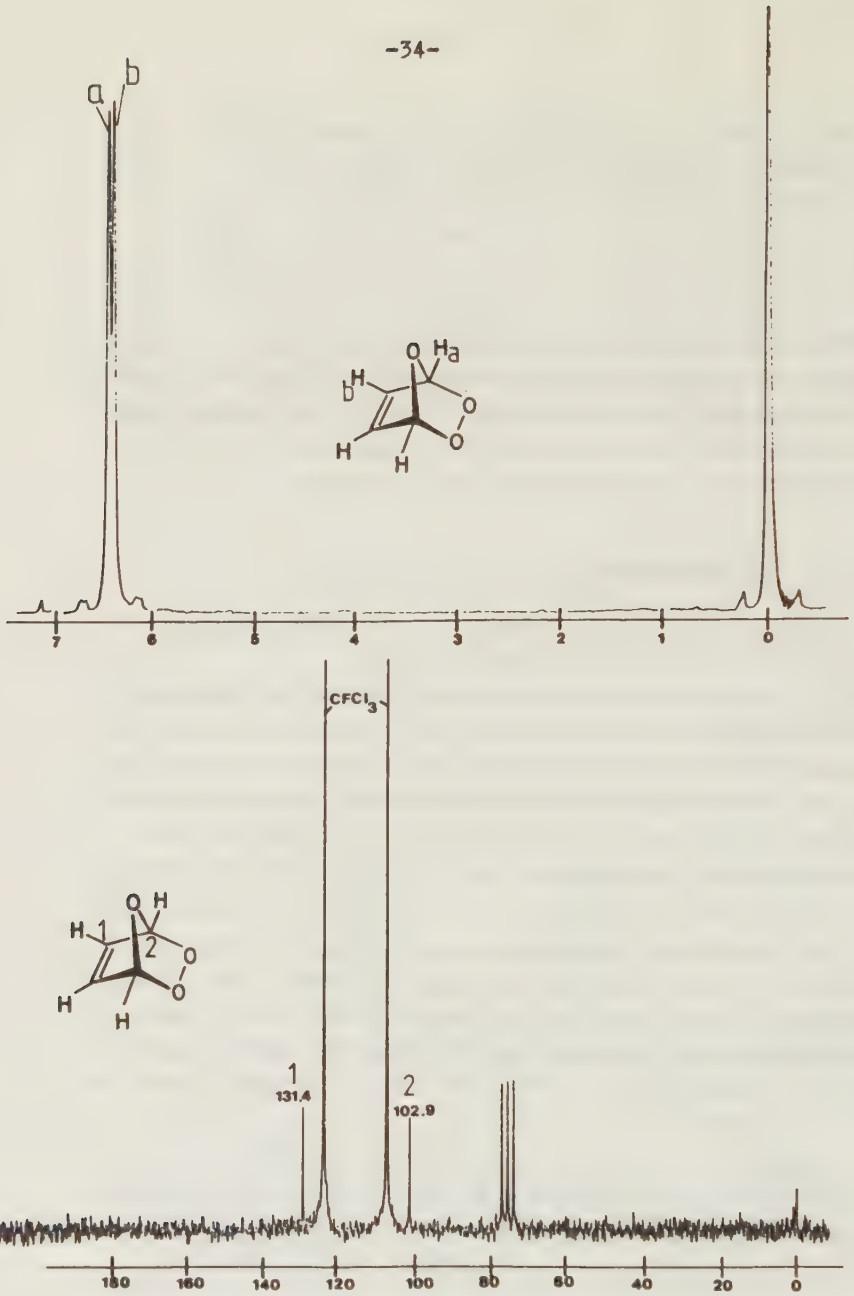
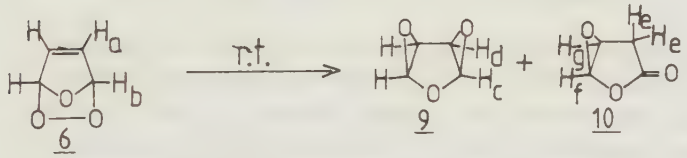


Abb.14.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum von 6 in $CFCl_3$/ $CDCl_3$ bei -50°C

Läßt man eine Lösung von 6 in einer 1:3 Mischung aus $CDCl_3$ und $CFCl_3$ auf +15°C aufwärmen, kann die Zersetzung von 6 kontrolliert im ^{1}H-NMR-Spektrum verfolgt werden (Abb.15). Nach 11 Minuten sind bereits deutliche Signale bei 3.75 und 5.50 ppm zu erkennen. Zusätzlich treten nach ca. 20 Minuten Signale bei 2.80, 3.87 und 5.61 ppm auf. Einstrahlen der Entkopplerfrequenz bei 2.80 ppm vereinfacht die Signale bei 3.87 und 5.61 zu Dubletts. Die chemischen Verschiebungen legen das Auftreten des Bis-epoxids 9 und des Epoxylactons 10 nahe. Bei einer Probentemperatur von 30°C ist die Umlagerung von 6 innerhalb von 10 Minuten abgeschlossen. Das Lösungsmittel zeigt hierbei einen signifikanten Einfluß auf das Verhältnis der gebildeten Umlagerungsprodukte 9 und 10. Erhöhung der Lösungsmittelpolarität begünstigt die Bildung des Epoxylactons 10.



6 → 9 + 10

Lösungsmittel	% 9	% 10
CCl_4	83	17
$CHCl_3$	76	24
CH_2Cl_2	62	38

Tab.5.: Produktverhältnisse 9/10 in Abhängigkeit des Lösungsmittels

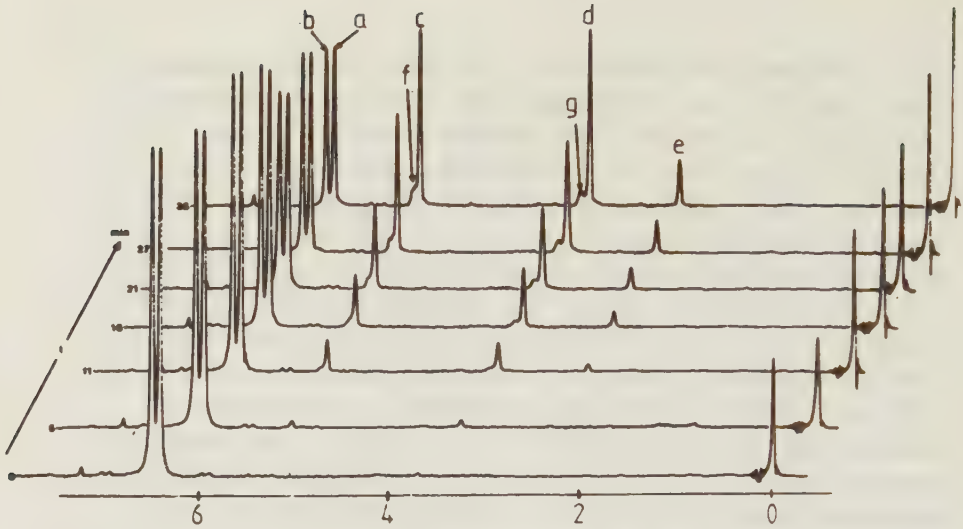


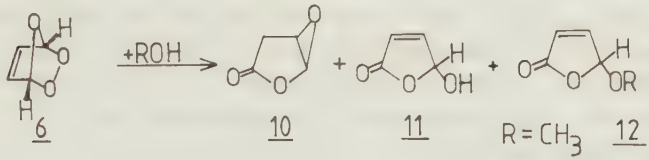
Abb.15.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 6 in $CDCl_3/CFCl_3$(1:3) bei 15°C

Durch Umsetzung von 5 in CCl_4 mit $^{1}O_2$ und nachfolgender Aufarbeitung (Sublimation bei 100°C / 0.4 Torr) kann 9 als hellgelber Festkörper isoliert werden. 10 wird analog durch Photooxygenierung von 5 in Methylenchlorid und nachfolgender Destillation isoliert. 9 ist im absolut trockenen Zustand pyrophor, kann aber im leicht feuchten Zustand vollständig charakterisiert werden (^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren, MS und CH- Analyse).

Die Umsetzung von 5 mit Singulett-Sauerstoff in Alkoholen führt zu 3-Komponenten-Produktgemischen. Durch fraktionierte Destillation können diese in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Identische Produktgemische werden erhalten, wenn eine auf -20°C gekühlte Lösung von 6 mit den entsprechenden Alkoholen versetzt wird. Hauptkomponente bei der Umsetzung von 5 in Methanol ist das Epoxylacton 10. Daneben tritt das Hydroxybutenolid 11 auf; diese Verbindung ist die Hauptkomponente bei der Photooxygenierung in Ethanol und iso-Propanol. Nebenprodukt ist in allen Fällen das Alkoxybutenolid 12 bzw. 13 oder 14. Ob der Bildung der Alkoxybutenolide die Alkoxyhydroperoxide 12a-14a vorgeschal-

tet sind, konnte durch spektroskopische Methoden nicht geklärt werden.

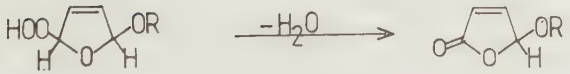
In keinem Fall konnte bei der Photooxygenierung von 5 in Alkoholen oder bei der Umsetzung von 6 mit Alkoholen das Auftreten des Bis-epoxids 9 beobachtet werden. Dies unterstützt die Annahme, daß die Bildung von 10 vor der Bildung von 9 mit steigender Solvenspolarität begünstigt wird.



6 10 11 12 13 14

Lösungsmittel	% 10	% 11	% 12 bzw. 13,14
CH_3OH	44	21	35
EtOH	29	58	13
i-PrOH	28	47	25

Tab.6.: Produktverhältnisse bei der Photooxygenierung von 5 in Alkoholen

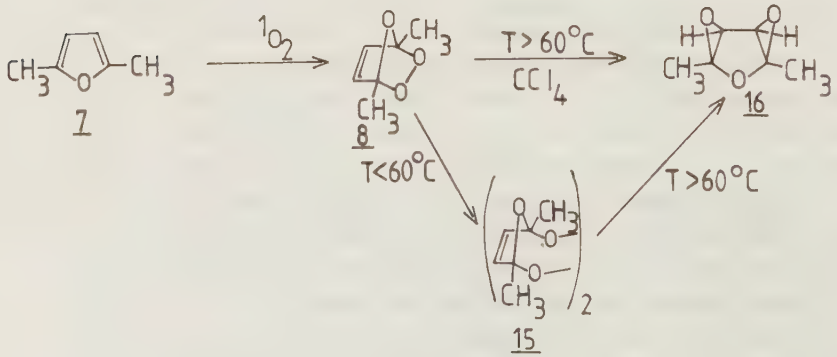


12a 13a 14a 12 13 14

IV.3. Photooxygenierung von 2,5-Dimethylfuran 7

Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Furan- endoperoxid kann das Endoperoxid des 2,5-Dimethylfurans 8 bei 13°C in CCl_4/TPP dargestellt und in Lösung mehrere Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Das direkt aus der Photooxygenierungslösung heraus aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts bei 1.70 und 6.25 ppm. Für 8 in CCl_4 wurden zwei verschiedene ^{1}H-NMR-Spektren in der Literatur angegeben(Lit. 57,58). Die in der Publikation von Adam (Lit.57) angegebenen Werte stimmen gut mit den von mir bestimmten überein, die von Graziano et al. bestimmten Werte (Lit.58) erscheinen allerdings bei deutlich niedrigerem Feld. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt drei Singuletts bei 13.48, 112.34 und 124.12 ppm.

Die Isolierung von 8 in Substanz gelingt durch Kurzwegdestillation bei 5°C/ 10^{-3} Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle. 8 ist ein leichtgelbliches Öl, daß sich in Mengen über 100 mg spontan bei Raumtemperatur unter Verpuffen zersetzt. Mengen unter 100 mg können einige Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Unmittelbar durchgeführte CH-Analyse und Molekulargewichtsanalyse bestätigen zusätzlich die Struktur von 8.



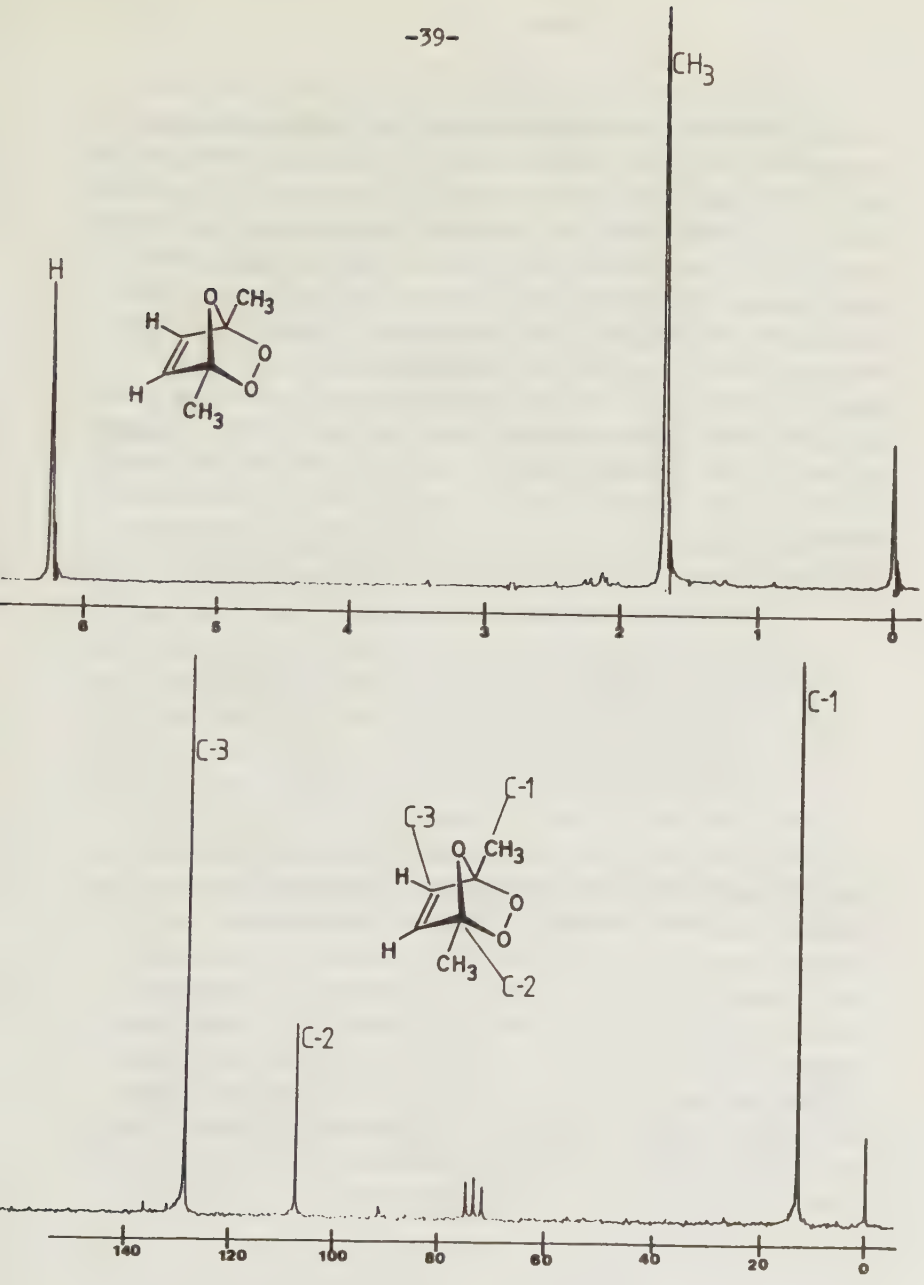
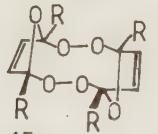
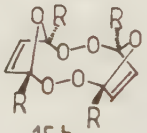


Abb.16.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren von 8 in $CDCl_3$

Wird eine Lösung von 8 in CCl_4 oder $CDCl_3$ mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, so treten zwei neue Singuletts bei 1.82 und 6.34 ppm auf. Nach ca. 6 Tagen sind die Signale von 8 vollständig verschwunden. Schneller geht diese Umwandlung in Lösungsmittelgemischen aus Benzol und Petrolether. Hier ist die Umwandlung bereits nach einigen Stunden abgeschlossen. Nach Einengen dieser Lösung und Sublimation bzw. Kurzwegdestillation des Rückstandes wird ein gelber Festkörper isoliert, der bei Raumtemperatur über Monate ohne sichtbare Zersetzung stabil ist. Molekulargewichtsanalyse und die Ähnlichkeit zwischen seinem ^{1}H-NMR-Spektrum und dem von 8 lassen nur den Schluß auf ein Dimeres 15 zu. Auch in der chemischen Reaktivität verhält sich 15 ähnlich wie 8 (siehe unten). Aus diesen Gründen kann 15 die Struktur 15a und/oder 15b haben.



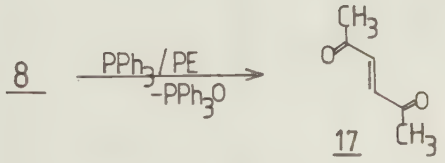
15a R=CH_3



15b

Die Dimerisierung kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Beim Erwärmen auf 50-60°C ist die Reaktion nach ca. 20 Minuten abgeschlossen. Wird zusätzlich kurze Zeit auf über 60°C erwärmt, verschwinden die Signale von 15 im ^{1}H-NMR-Spektrum wieder und zwei Singuletts bei 1.58 und 3.42 ppm treten auf. Durch Kurzwegdestillation bei 10°C/ 10^{-5} Torr kann das Bis-epoxid 16 isoliert werden. Diese Verbindung ist nur kurze Zeit bei Raumtemperatur haltbar und polymerisiert dann schnell. Deshalb kann auch bei längerem Erwärmen von Lösungen von 8 nur polymeres Material isoliert werden.

Die Umsetzung von 8 mit Triphenylphosphin führt zu dem bekannten Endion 17. Diese Verbindung kann auch durch Umsetzen von 15 mit Triphenylphosphin erhalten werden. 17 entsteht vermutlich in der cis-Form, isomerisiert aber unter den Reaktionsbedingungen rasch zur trans-Verbindung.



Wird die Photooxygenierung von 7 in Methanol als Lösungsmittel (Sensibilisator: Rose Bengal) durchgeführt, bildet sich quantitativ das Methoxyhydroperoxid 18. Die Charakterisierung erfolgte durch ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie und CH-Analyse. 18 kann auch durch direkte Umsetzung von 8 mit Methanol dargestellt werden. Auch die Umsetzung von 15 mit Methanol führt zu 18. Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 18 zeigt nur einen Satz von Linien. Es kann also angenommen werden, daß nur eines der beiden denkbaren Isomeren (cis- und trans- 18) entstanden ist. Wie die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 18 zeigt (vergl.S.60), liegt 18 als cis-Isomer vor.

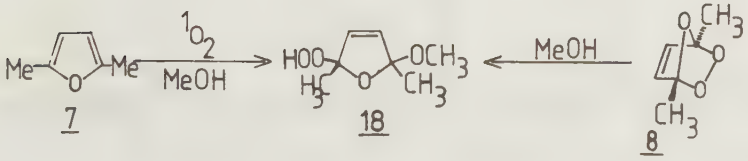
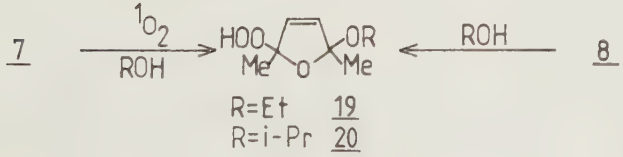


Abb.17.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren von 18 in $CDCl_3$

Analog können durch Umsetzung von 8 mit Ethanol oder Iso-propanol die Alkoxyhydroperoxide 19 und 20 isoliert werden. Die ^{13}C-NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen ebenfalls nur einen Satz von Linien. Im ^{1}H-NMR-Spektrum treten die Methylenprotonen der Ethoxygruppe als komplexes Multiplett auf. Durch die Nachbarschaft zum chiralen Kohlenstoff des 2,5-Dihydrofurangerüsts werden die Methylenprotonen diastereotop und geben deshalb Anlaß zu verschiedenen chemischen Verschiebungen und Kopplungen.

Die Methylenprotonen in der Verbindung 19 bilden je ein Dublett von Quartetts mit einer geminalen Kopplungskonstante von 3.0 Hz und einer Kopplung zu den benachbarten Methylprotonen von 6.75 Hz und 7.25 Hz. Der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den beiden diastereotopen Protonen beträgt 0.35 ppm.

Aus dem gleichen Grund treten die beiden diastereotopen Methylgruppen der Isopropyloxygruppe in der Verbindung 20 als zwei getrennte Dubletts bei 1.13 und 1.18 ppm auf. Die Kopplungen zum Isopropylwasserstoff sind ebenfalls unterschiedlich: 6 Hz und 7 Hz.



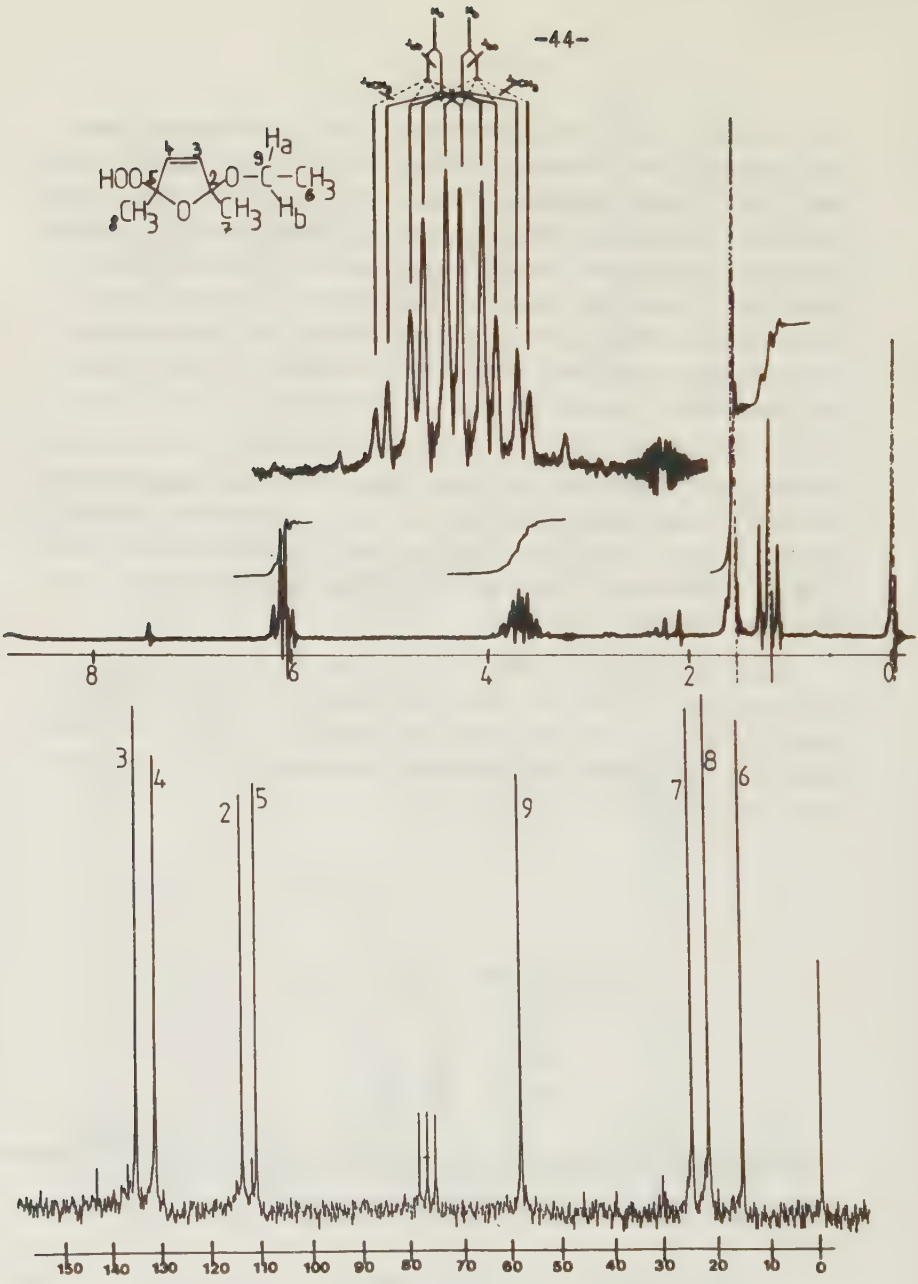
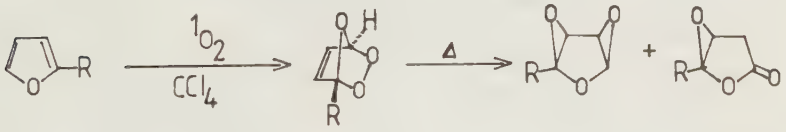


Abb.18.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum von 19 in $CDCl_3$

IV.4. Photooxygenierung von 2-Methyl- und 2-Ethylfuran

Durch Belichtung einer 0.1 molaren Lösung von 2-Methylfuran 21 in einer Mischung aus 10 ml Freon 11 und 5 ml $CDCl_3$ in Gegenwart von Tetraphenylporphin bei -78°C kann das Endoperoxid 22 quantitativ dargestellt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum bleibt 22 als gelbes, mit Farbstoff verunreinigtes Öl zurück, daß bei Temperaturen über -10°C heftig verpufft. Analog kann auch das Endoperoxid von 2-Ethylfuran 24 dargestellt werden. Beide Verbindungen sind in Substanz nicht stabil genug, um mit ihnen CH-Analysen oder Molekulargewichtsanalysen durchzuführen.

Verdünnte Lösungen (10^{-2} M) von 22 oder 24 können ^{1}H-NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur untersucht werden. Für die Aufnahme von ^{13}C-NMR-Spektren ist die Lebensdauer der Endoperoxide bei Raumtemperatur allerdings nicht ausreichend. Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden deshalb bei -50°C aufgenommen. In allen Fällen werden die Endoperoxide quantitativ ohne jedes Nebenprodukt gebildet.



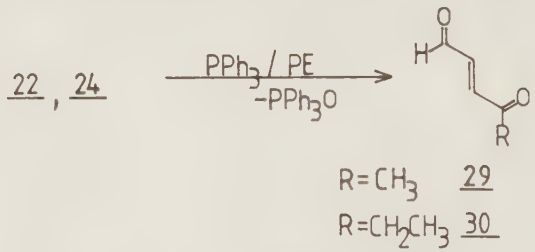
21 R = CH_3 22 25 26

23 R = CH_2CH_3 24 27 28

Läßt man verdünnte Lösungen von 22 oder 24 einige Stunden bei Raumtemperatur stehen (Lösungsmittel: CCl_4 oder $CDCl_3$) so lagern sie sich in die Bis-epoxide 25 bzw. 27 und in die Epoxylactone 26 bzw. 28 um.

Die Bis-epoxide 25 und 27 sind in beiden Fällen Hauptprodukte (über 90 %) der Umlagerungsreaktion, während die Epoxylactone 26 und 28 nur zu ca. 5-7 % entstehen. Durch Kurzwegdestillation bei 10^{-5} Torr konnten saubere Mischungen 25/26 bzw. 27/28 mit angereicherten Anteilen an Epoxylacton erhalten werden. Durch Vergleich der ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der Mischungen mit denen der Bis-epoxide 9 und 16 und dem Epoxylacton 10 konnten die Signale eindeutig zugeordnet werden. Entkopplungsexperimente sicherten die Zuordnung zusätzlich. Die destillierten Produktgemische polymerisierten bei Raumtemperatur sehr rasch, die NMR-Spektren wurden deshalb bei niedrigeren Temperaturen aufgenommen.

Die Reduktion der Endoperoxide 22 und 24 wurde analog zur Reduktion des 2,5-Dimethylfuran - endoperoxids durchgeführt. Die Destillation führte zu den bekannten (Lit.52) Verbindungen 29 und 30.

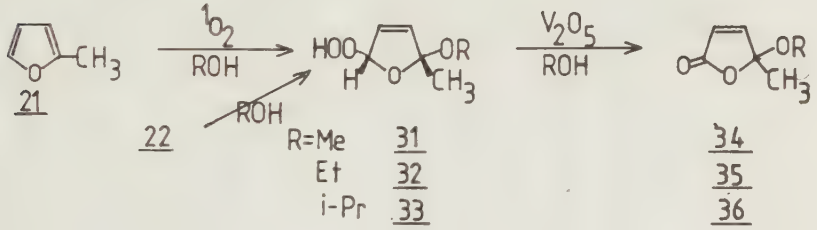


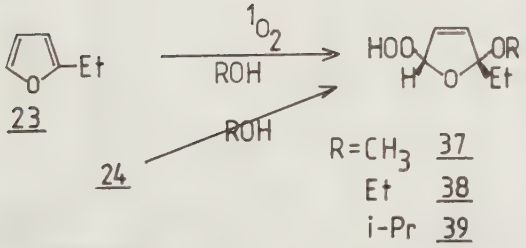
Wird die Photooxygenierungsreaktion in Alkoholen als Lösungsmittel durchgeführt (Sensibilisator : polymer gebundenes Rose-Bengal oder lösliches RB), so werden quantitativ die Alkoxyhydroperoxide gebildet.

Die gleichen Hydroperoxide werden auch gebildet, wenn die Endoperoxide 22 und 24 in den entsprechenden Alkoholen gelöst werden.

Prinzipiell können durch Addition von ROH an die monosubstituierten Endoperoxide 22 und 24 zwei verschiedene Regioisomere entstehen; jedes kann als Stereoisomerenpaar auftreten.

Um das Problem der Regiokontrolle zu klären, wurden die Verbindungen 31-33 mit Vanadium-(V)-oxid dehydratisiert. Dabei entstanden ausschließlich die 2-Alkoxy-2-methyl-butenolide 34-36. Zusätzlich zu diesem chemischen Beweis der Struktur der Alkoxyhydroperoxide zeigen die ^{13}C-NMR-Spektren aller Verbindungen 31-33 und 37-39 nur jeweils einen Liniensatz. Dies untermauert die Annahme,daß jeweils nur ein Stereoisomeres, nach den Ergebnissen mit 18 jeweils das "cis"-Isomer, gebildet wird.





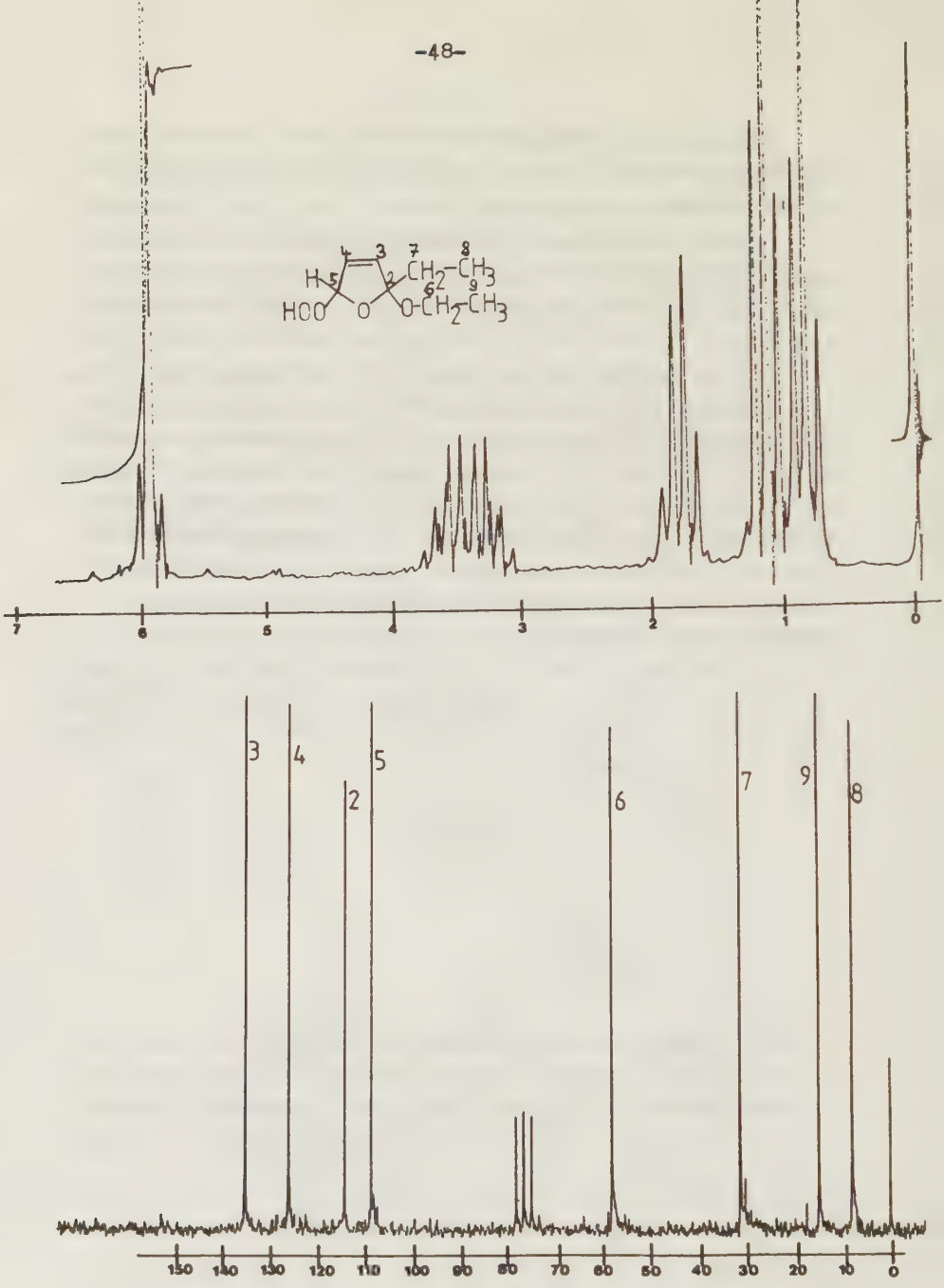
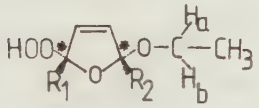
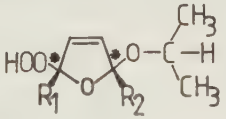


Abb.19.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum von 38 in $CDCl_3$

Die Methylenprotonen in den Ethoxyverbindungen 32 und 38 werden durch die Nachbarschaft zum Chiralitätszentrum diastereotop und so im ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektrum unterscheidbar. Dasselbe trifft für die diastereotopen Methylgruppen in den Verbindungen 33 und 39 der iso-Propyloxygruppe zu.
In Abb.20. ist ein Teilbereich des gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrums von 38 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß der Methylenkohlenstoff nicht als Triplett auftritt, sondern als Dublett von Dubletts. Die Kopplungskonstante des Methylen-C-Atoms zu H_a beträgt 144.3 Hz, zu H_b 141.5 Hz.





R_1=CH_3; R_2=CH_3	19	R_1=CH_3; R_2=CH_3	20
R_1=H ; R_2=CH_3	32	R_1=H ; R_2=CH_3	33
R_1=H ; R_2=CH_2CH_3	38	R_1=H ; R_2=CH_2CH_3	39

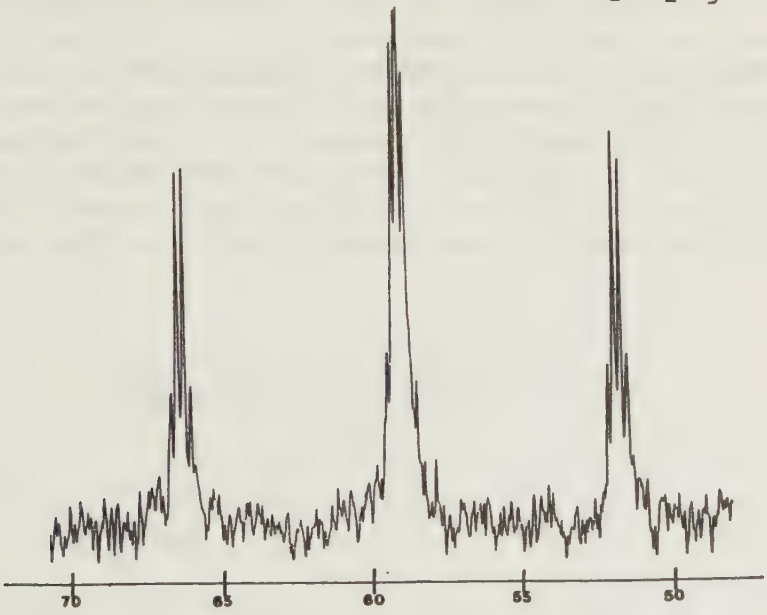
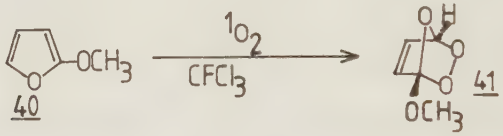


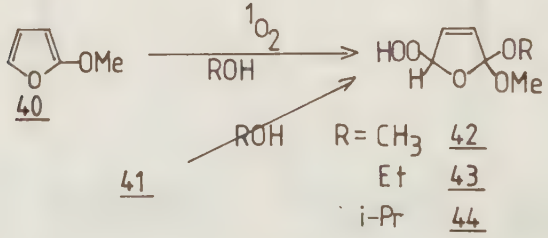
Abb.20.: Teilbereich des total gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 38 in $CDCl_3$

IV.5. Photooxygenierung von 2-Methoxyfuran

Die Photooxygenierung von 2-Methoxyfuran 40 wird analog zu der Umsetzung von 21 und 23 bei -78°C in Freon 11 durchgeführt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 41 bei -70°C zeigt ein Singulett bei 3.72 ppm und ein breites Multiplett bei 6.05 ppm. Diese Signale verändern sich beim Erwärmen der Probe über -20°C; bei Raumtemperatur treten nur noch Polymersignale auf. Die Isolierung von 41 war wegen der hohen Zersetzlichkeit des Endoperoxides nicht möglich.

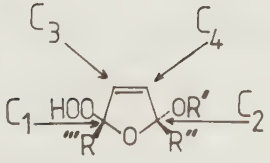


Die Belichtung von 40 in Alkoholen (Sensibilisator: RB) bei 13°C führt quantitativ zu den Alkoxyhydroperoxiden 42-44. Auch Versetzen von Lösungen von 41 in $CFCl_3$ mit einem Überschuß Alkohol bei -40°C und nachfolgender Aufarbeitung ergibt 42-44. Die Alkoxyhydroperoxide können durch Vakuumdestillation in Substanz isoliert werden. Sie sind bei Raumtemperatur ca. 1-2 Tage stabil. Im ^{13}C-NMR dieser Verbindungen erscheint C-2 stark tieffeldverschoben und kann deshalb eindeutig dem von drei Sauerstoffatomen umgebenen C-Atom zugeordnet werden.



Nr.	R'	R''	R'''	C-1	C-2	C-3	C-4
18	Me	Me	Me	111.55	114.16	131.64	134.64
19	Et	Me	Me	111.22	114.07	131.33	135.09
20	i-Pr	Me	Me	111.16	114.09	130.99	135.54
31	Me	Me	H	109.53	112.52	126.58	136.97
32	Et	Me	H	109.47	112.21	125.93	137.97
33	i-Pr	Me	H	109.37	112.13	125.73	137.97
37	Me	Et	H	109.56	115.46	127.46	135.60
38	Et	Et	H	109.53	115.19	126.79	136.33
39	i-Pr	Et	H	109.24	112.61	126.06	137.12
42	Me	OMe	H	102.44	165.86	122.73	140.63
43	Et	OMe	H	101.35	165.80	122.39	141.06
44	i-Pr	OMe	H	99.62	165.86	121.76	141.54

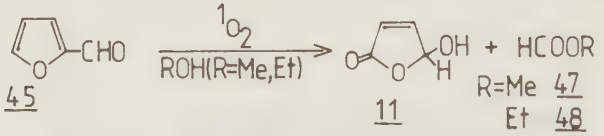
Tab.7.: ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der Alkoxyhydroperoxide 18-20, 31-33, 37-39, und 42-44.



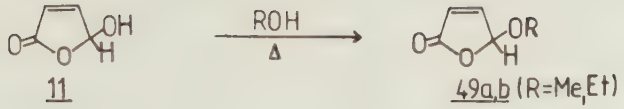
IV.6. Photooxygenierung von Furfural und 2-Methylfurfural

Bei 13°C addiert Furfural 45 Singulett-Sauerstoff 1000- mal langsamer als 2,5-Dimethylfuran 8 . Die Belichtungszeiten lagen deshalb im Stundenbereich und ein eindeutig charakterisierbares Produkt konnte nicht isoliert werden. Bei Tieftemperaturphotooxygenierungen in Freon 11/ $CDCl_3$ - Gemischen konnte 45 überhaupt nicht zum Umsatz gebracht werden. Furfural stellt deshalb innerhalb dieser Untersuchung das einzige Beispiel dar, für das kein Primärprodukt (Endoperoxid 46) nachgewiesen werden konnte.

Bei der Photooxygenierung von 45 in Alkoholen entsteht der Maleinsäurealdehyd 11. Durch Destillation konnten die daneben entstehenden Ameisensäureester 47 und 48 (Photooxygenierung in Methanol und Ethanol) abgetrennt werden.



Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Versuchen, die Schenck (Lit.51a) 1953 publizierte. Er erhielt als Produkte der Furfural-Photooxygenierung die Butenolide 49a und 49b. Durch genaue Überprüfung der Schenckschen Versuchs--bedingungen konnte ich feststellen, daß 49a sehr leicht aus 11 durch längeres Rückflußkochen in Methanol hervorgeht.



11 → 49a,b (R=Me, Et)

Nach der Versuchsvorschrift in Literatur 51a wird das Lösungsmittel (Methanol oder Ethanol) bei Normaldruck abdestilliert; auch diese Prozedur wandelt 11 in hoher Ausbeute in 49a um.

Die Reaktion von 2-Methylfurfural mit Singulett-Sauerstoff läuft ca. 20 mal schneller ab als die Reaktion mit Furfural. Bei Raumtemperatur zeigt das Endoperoxid 51 in Lösung rasche Polymerisation. Kurzwegdestillation ergab ein farbloses Öl, das sich bei Temperaturen über +10°C heftig zersetzte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum wurde deshalb bei -60°C aufgenommen.

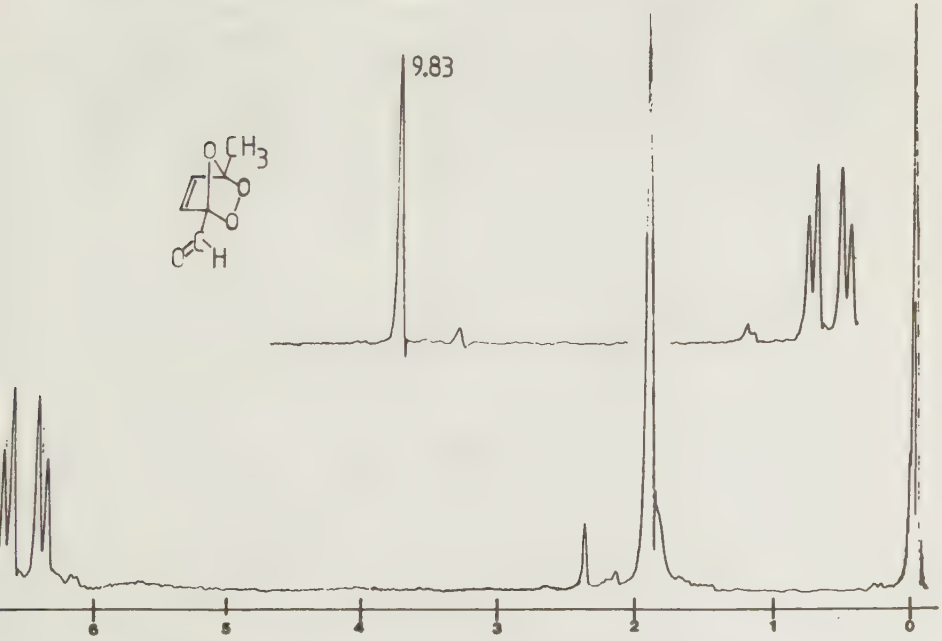
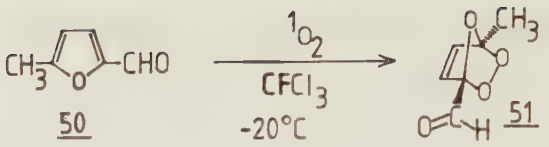
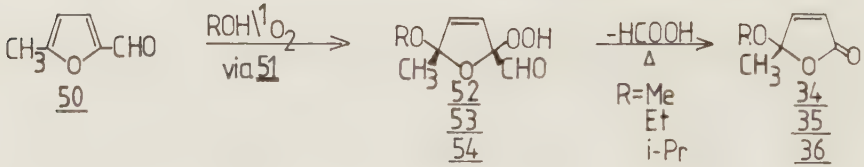


Abb.21.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 51 bei -60°C in $CDCl_3/CFCl_3$



Tieftemperaturphotooxygenierung von 50 in Methanol (Sens.:RB) und destillative Aufarbeitung bei -15°C ergab das Methoxyhydroperoxid 52 als eine bei Raumtemperatur äußerst instabile Verbindung. In Lösung eliminiert 52 bei der Aufarbeitung bei Temperaturen über 30°C quantitativ Ameisensäure und bildet das Butenolid 34.

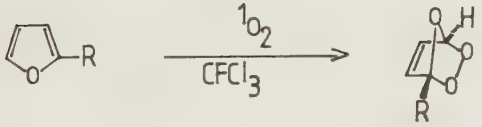
Analog eliminieren die Alkoxyhydroperoxide 53 und 54 Ameisensäure und ergeben die Butenolide 35 und 36.
Die Verbindungen 53 und 54 wurden nicht in Substanz isoliert.



IV.7. Photooxygenierung von Furfurol und 2-Acetylfuran

Die Endoperoxide von Furfurol (57) und Acetylfuran (58) erweisen sich als extrem instabile Verbindungen, die nur durch Photooxygenierung bei -78°C zugänglich sind. Beide Verbindungen fallen bei der Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff in Freon 11/$CDCl_3$- Mischungen als farblose Feststoffe an. Endoperoxid 57 verpufft bei Temperaturen über -20°C. Das Endoperoxid 58 stellt das instabilste sekundär-Ozonid dar, das von mir isoliert wurde. Es explodiert heftig bereits bei Temperaturen über -40°C. Selbst höherkonzentrierte Lösungen von 58 in Freon 11 neigen zu heftigen Zersetzungen. Die Reaktionen von 57 und 58 mit Alkoholen wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

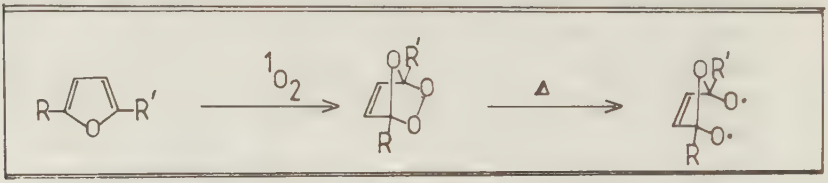
Die Charakterisierung der Endoperoxide 57 und 58 erfolgte durch Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektroskopie. Bei der Umsetzung der Acetylverbindung 56 mit Singulett-Sauerstoff dient besonders das Signal der Acetylgruppe zur Verfolgung der Reaktion. Die Acetylgruppe in der Ausgangsverbindung erscheint bei 2.39 ppm, im Endoperoxid 58 bei 2.54 ppm. Analog kann der Reaktionsverlauf der Photooxygenierung von 55 durch Integration der Methylenprotonen der Hydroxymethyl-H's durchgeführt werden: 3.97 ppm in der Ausgangverbindung 55 und 4.30 ppm im Endoperoxid 57 .



55 R= CH_2OH 57
56 $COCH_3$ 58

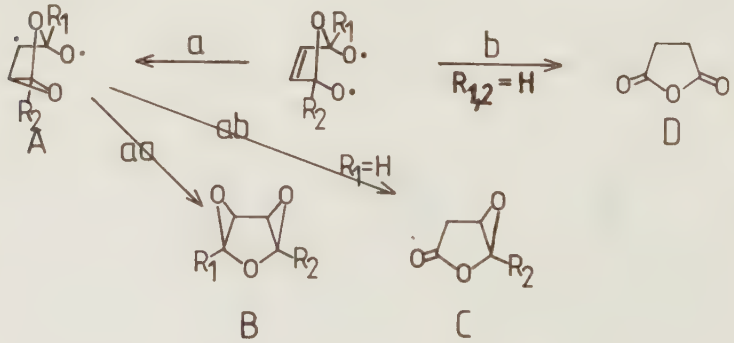
IV.8. Zum Mechanismus der thermischen Umlagerung bicyclischer, ungesättigter sekundär-Ozonide

Als einfachste Erklärung für die thermischen Umlagerungsreaktionen von Furan - endoperoxiden nehme ich an, daß im Primärschritt die O-O-Einfachbindung homolytisch gespalten wird:



Die Bildung von Diradikalen in der Thermolyse bicyclischer gesättigter Endoperoxide wird auch von Adam et al. beschrieben (Lit.60).

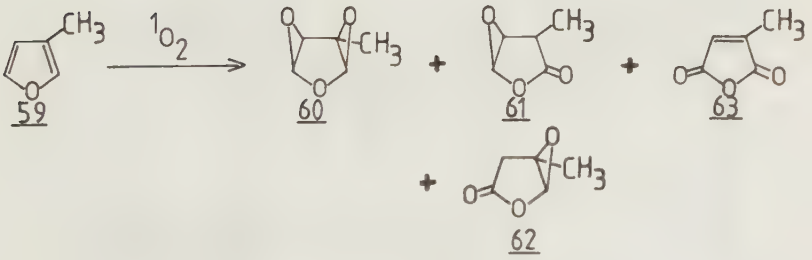
Drei Wege können nun von der Diradikal- Zwischenstufe aus beschritten werden : Weg aa und Weg ab gehen über die 1,3-Diradikal-Zwischenstufe A , Weg b führt unter zweifacher 1,2-H-Wanderung zum Bernsteinsäureanhydrid D. Ausgehend vom 1,3-Diradikal A kann ein zweiter Oxiranringschluß zum Bis-epoxid B oder eine 1,2-H-Wanderung unter Bildung des Epoxylactons C stattfinden.



Für R_1=R_2=Methyl (8) wird ausschließlich der Weg aa beobachtet; 1,2-Methylwanderung findet nicht statt. Für R_1=H und R_2=Methyl oder Ethyl dominiert der Weg aa, der Weg ab wird zu ca. 5-8% beschritten. Für R_1=R_2=H (6) wird der Weg b nicht beobachtet, der Weg ab findet abhängig vom Lösungsmittel bis zu 38% neben der Bildung des Bis-epoxids B statt.

Die Ergebnisse von Grimminger und Kraus (Lit.61) können ausgezeichnet mit diesem Schema in Einklang gebracht werden. Sie fanden bei der Photooxygenierung von 3-Methylfuran 59 vier Produkte:

das Bis-epoxid (Weg aa) 60 zu 23%, die Epoxylactone (Weg ab) 61 und 62 zu 54% und zu 10% und das Maleinsäureanhydrid (Weg b mit nachfolgender Weiteroxidation) 63 zu 13%. Die Photooxygenierung wurde in Methylenchlorid durchgeführt, das als Primärprodukt vermutete Endoperoxid wurde nicht isoliert. Die beobachteten Produkte wurden ebenfalls nicht isoliert, sondern nur via ^{1}H-NMR-Spektroskopie zugeordnet.

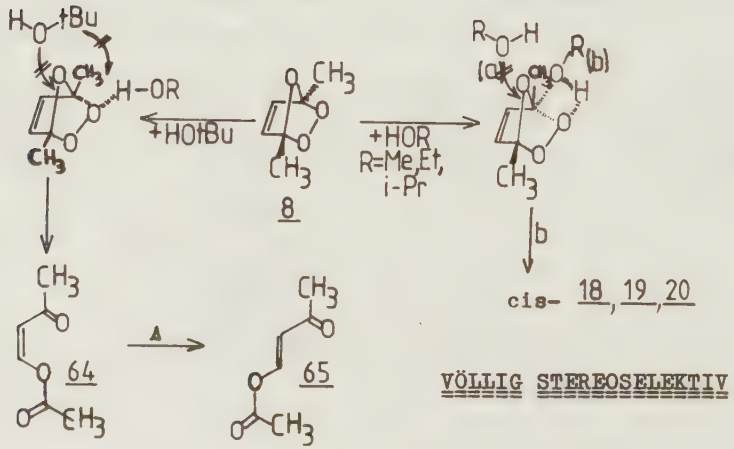


IV.9. Zum Mechanismus der Reaktion von Alkoholen mit bicyclischen ungesättigten sekundär-Ozoniden

Bei der Reaktion von Alkoholen mit Endoperoxiden mono- oder disubstituierter Furane läuft die Addition des Alkohols unter Bildung des entsprechenden Alkoxyhydroperoxid den thermischen Umlagerungsreaktionen (siehe IV.8.) generell den Rang ab. Eine Ausnahme macht hierbei die Reaktion des einfachen Furan-endoperoxids 6 mit ROH : hier konkurriert Umlagerung und Addition (siehe unten).

Bei der Umsetzung von 8 mit tert.-Butylalkohol kann offenbar der sperrige Alkoholatrest weder von der Rück- noch von der Vorderseite angreifen, das Endoperoxid lagert protonenkatalysiert analog einer Baeyer-Villiger-Umlagerung zum cis-3-Oxo-1-butenylacetat 64 um. Die isolierte Ausbeute an 64 betrug 90%. Bei der Destillation bei höheren Badtemperaturen isomerisiert 64 quantitativ zum trans-Isomeren 65.

Auch Saito et al. fanden beim Endoperoxid des 1,3-Di-tert.-butyl-isobenzofurans eine analoge Baeyer-Villiger-Umlagerung (Lit.62).

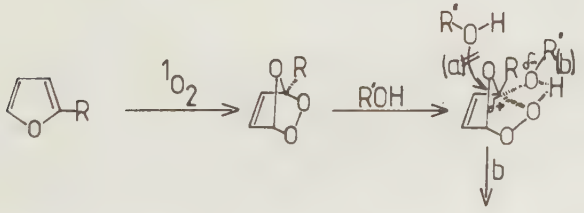


Die ^{13}C-NMR-Spektren aller Alkoxyhydroperoxide zeigen nur einen Liniensatz: es scheint also nur eines der vier denkbaren (bei 2-substituierten Furan-endoperoxiden) Isomeren entstanden zu sein. Zwei polare Mechanismen können diese Tatsache erklären:

(a) Nach Protonierung der Peroxybrücke und Ausbildung des stabileren Carbeniumions greift der Alkohol von der Rückseite unter Inversion der Konfiguration an ; es entsteht das trans-Isomere ; der Vorderseitenangriff wird durch die abschirmende OOH-Gruppe unmöglich gemacht.

(b) Nach der Protonierung der Peroxybrücke bildet sich ein Ionenpaar aus dem Alkoholation und dem Carbeniumion. Das Alkoholatanion stellt ein wesentlich besseres Nucleophil dar als der Alkohol selbst. Die Rekombination zwischen OR^- und dem direkt benachbarten Carbeniumion läuft dem Rückseitenangriff den Rang ab und führt unter Retention der Konfiguration zum cis-Isomeren.

Beide Mechanismen lassen die völlig stereoselektive und regiospezifische Bildung des Alkoxyhydroperoxids erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse von 18 zeigt (Lit.164), daß nur das cis-Isomer gebildet wird; der Mechanismus (b) steuert also die polare Addition von ROH an Furan-endoperoxide.



cis- — 31-33, 37-39, 42-44

REGIOSPEZIFISCH UND VÖLLIG STEREOSELEKTIV

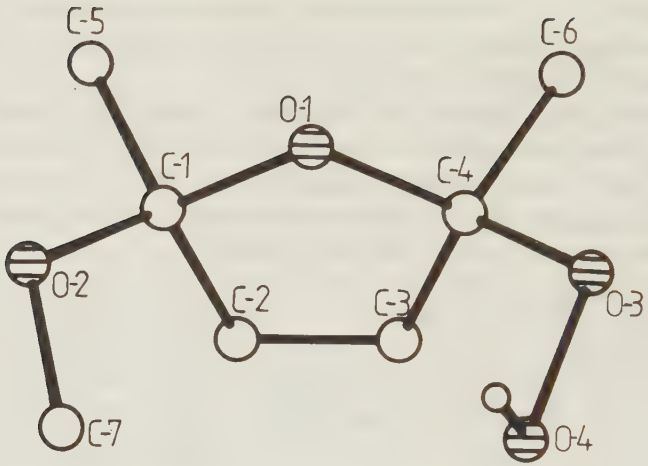
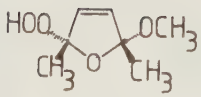


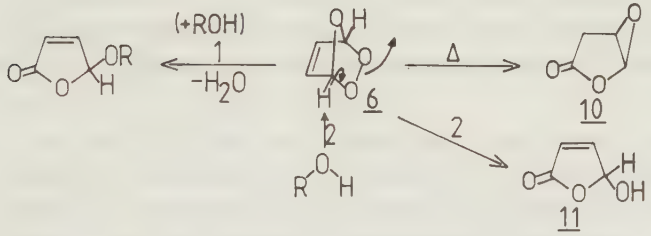
Abb.22.: Struktur von 18 (X-Ray-Strukturanalyse)



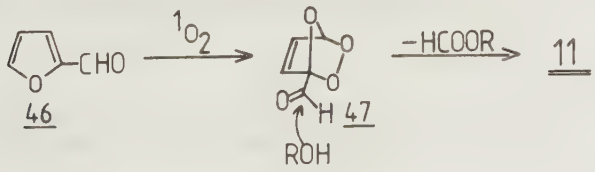
18

Die Reaktion von 6 bzw. 47 mit ROH können am besten wie folgt erklärt werden:

Bei der Reaktion des Furan-endoperoxids 6 mit Alkoholen konkurriert die polare Addition von ROH mit der radikalischen Umlagerungsreaktion. In der Umlagerungsreaktion ist die 1,2-Wasserstoffwanderung vor der Bildung des Bis-epoxids stark begünstigt. Neben diesen beiden Reaktionspfaden tritt noch eine dritte, wiederum polare Reaktion auf: die Umlagerung zum Maleinsäurealdehyd 11, die wie ich annehme, durch die Abstraktion eines Brückenkopfprotons eingeleitet wird.



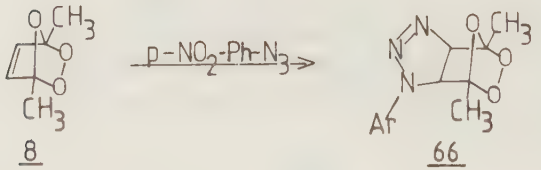
Bei der Photooxygenierung von Furfural 46 ist der Angriff der Base ROH auf die Formylgruppe unter Bildung der entsprechenden Ameisensäureester und Maleinsäurealdehyd 11 die schnellste Reaktion; es werden keine ROH-additionsprodukte gebildet.



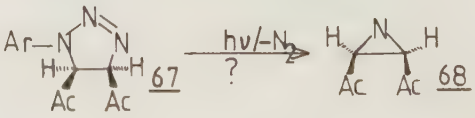
IV.10. 1,3-dipolare Cycloaddition von p-Nitrophenylazid an 8 - ein aussichtsreiches Syntheseprinzip

Die von Adam et al.(Lit.60) ausführlich untersuchte Möglichkeit, bicyclische ungesättigte Endoperoxide mit Diimin zu den entsprechenden gesättigten Molekülen zu reduzieren, führte zu meist recht stabilen charakterisierbaren Verbindungen. Eine weitere Möglichkeit zu stabilen Endoperoxiden zu kommen, ist die Umsetzung mit 1,3-Dipolen. So reagiert 8 mit p-Nitrophenylazid in CCl_4 bei Raumtemperatur quantitativ zum Addukt 66. Diese Reaktion eröffnet die Möglichkeit, an Endoperoxide von Heterocyclopentadienen (oder substituierten Cyclopentadienen) ein weiteres Ringsystem unter Erhalt der Peroxybindung anzugliedern.

Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der sich erst bei 110°C zersetzenden Verbindung 66 sind eindeutig, erlauben aber keine Aussage über die Stellung des Triazolinrings (cis oder trans zur Peroxybrücke). Reduktion von 66 führt zum Triazolin 67. Die beiden Acetylgruppen stehen cis zueinander. Möglichkeiten, auf diesem Weg zu cis-substituierten Aziridinen wie 68 zu kommen, werden zur Zeit untersucht.



8 66



66 67 68

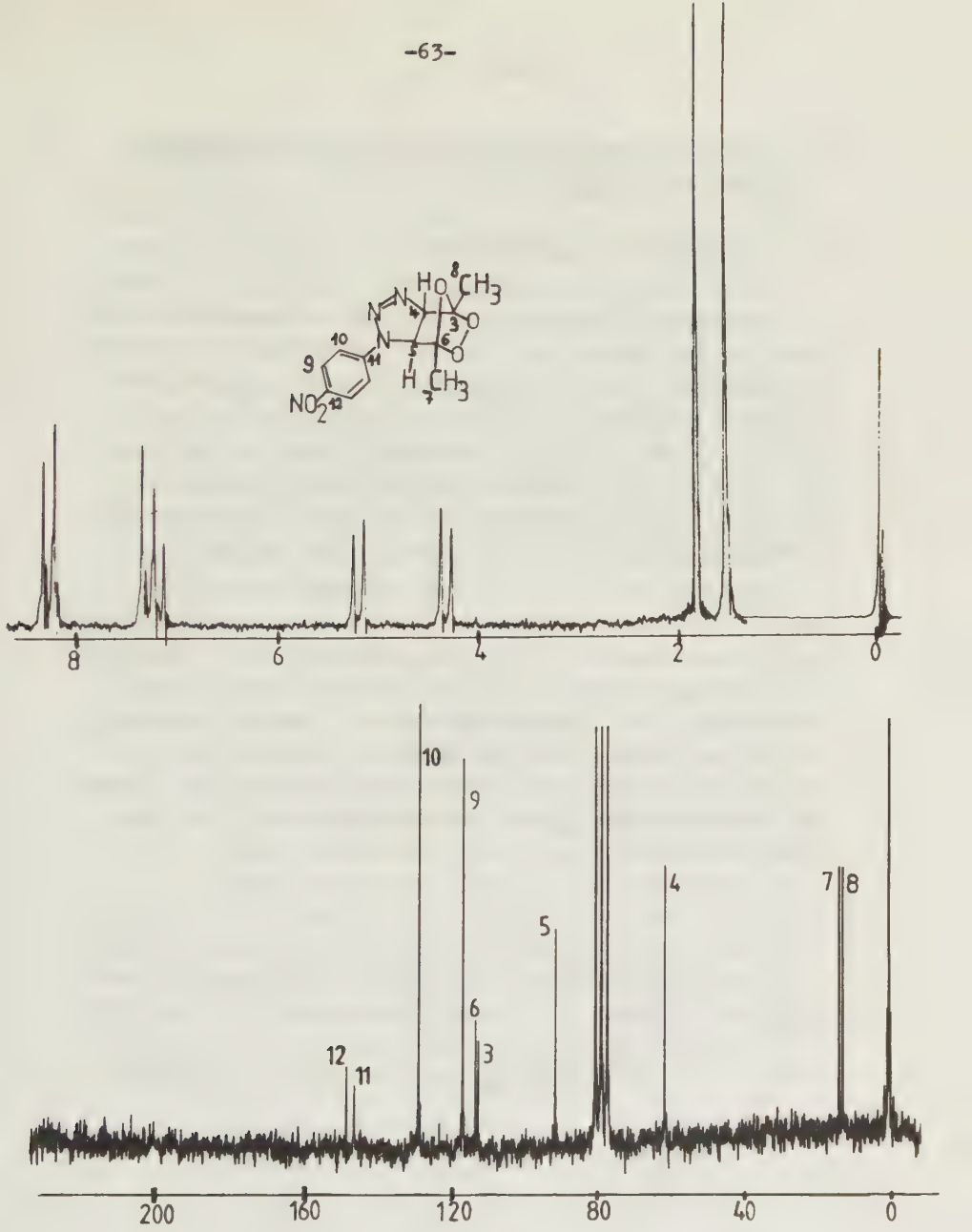


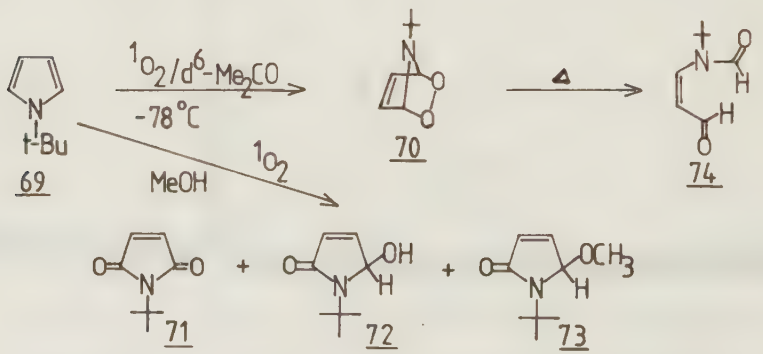
Abb.23.: ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR von 66 in $CDCl_3$

V. [4+2]- Cycloadditionen von $^1O_2$ an Heterocyclopentadiene mit X = S, N

V.1. Einleitung und Literatur

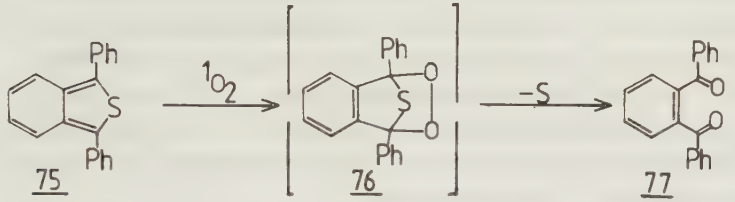
Die Photooxygenierungsreaktionen von Pyrrolen, Oxazolen und Imidazolen sind intensiv auf Sekundärprodukte hin untersucht worden (Lit.63,64,65). Die Primärprodukte der Singulett-Sauerstoff-Addition an Oxazole (sekundär-Ozonide) und an Imidazole (Azaozonide) sind in letzter Zeit in mehreren Beispielen spektroskopisch beobachtet worden (Lit.66,67). Weniger Informationen liegen über die Primärprodukte der $^1O_2$ - Addition an Pyrrole vor.

Lightner et al. (Lit.68) konnte das Azaozonid 70, erzeugt durch Photooxygenierung von N-tert.-butylpyrrol 69 in d^6- Aceton bei -78°C, ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersuchen. Die Photooxygenierung von 69 in Methanol führt zu drei Umlagerungs- bzw.- Additionsprodukten : dem Maleinimid 71, dem Hydroxylactam 72 und dem Methoxylactam 73.
Die Bildung von 72 und 73 stellt eine Analogie zur Bildung des Hydroxylactons 11 und des Methoxylactons 12 bei der Photooxygenierung von Furan 5 in Methanol dar.



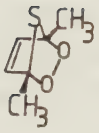
Analog zur Singulett-Sauerstoff-Reaktion von 2,5-Dimethylfuran 7 in tert.-Butanol/Chloroform, die zu einem Umlagerungsprodukt 64 führte, tritt auch bei der Photooxygenierung von 69 in Aceton eine Baeyer-Villiger-ähnliche Umlagerung zum Formamidderivat 74 auf. Hierbei wandert bevorzugt das Wasserstoffatom vor der Vinylgruppe.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Furan- und Pyrrolsystemen ist Thiophen und sein Tetraphenylderivat unreaktiv in photosensibilisierten Oxygenierungsreaktionen (Lit.69). 1,3-Diphenylisobenzothiophen jedoch reagiert mit $^1O_2$ zum o-Benzoylbenzophenon 77 (Lit.70). Das Endoperoxid 76 wurde von den Autoren als mögliche Zwischenstufe angenommen.

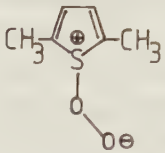


Zwei Arbeiten behandeln die Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen 78 (Lit.71,72). Als Produkte dieser Reaktion wurden das Thiocarbonyloxid 79 und das trans-Diketon 80 isoliert. Das Produktverhältnis 79/80 wurde als stark solvensabhängig erkannt : in Methanol dominiert die Bildung von 79, in weniger polaren,aprotischen Lösungsmitteln wird verstärkt 80 gebildet.

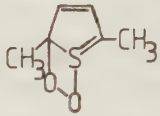
Mehrere peroxydische Zwischenstufen wurden von den Autoren angenommen: das Thiaozonid 81, das Persulfoxid 82, das Dioxetan 83 und das zwitterionische Peroxid 84.



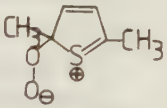
81



82

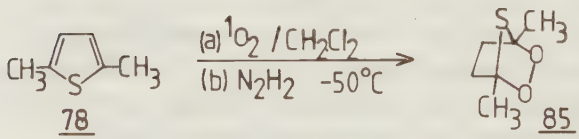


83



84

Eine gewisse Vorentscheidung über die Natur der Zwischenstufe lieferten Versuche von Adam et al. (Lit.73a). Er konnte durch Reduktion der peroxydischen Zwischenstufe mit Diimin bei tiefen Temperaturen das gesättigte bicyclische Thiaozonid 85 isolieren. Die Frage, ob in allen Lösungsmitteln eine gemeinsame Zwischenstufe zur Bildung von 79 und 80 führt und ob diese Zwischenstufe eindeutig durch spektroskopische Methoden zu charakterisieren ist, wurde allerdings nicht beantwortet.

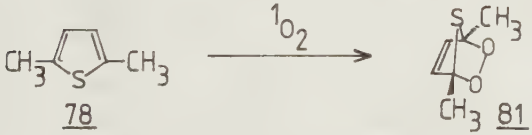


78 85

V.2. Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen

Unsubstituiertes Thiophen 86 erweist sich unter den Photooxygenierungsbedingungen als stabil. Selbst Reaktionszeiten von 12 und mehr Stunden führen zu keiner Umsetzung. 2-Methylthiophen 87 nimmt unter den gleichen Bedingungen sehr langsam Sauerstoff auf (ca. 15% Umsetzung in 10 Stunden), nach der Aufarbeitung konnten aber nur polymere Produkte isoliert werden.

Wird eine Lösung von 2,5-Dimethylthiophen 78 in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Tetraphenylporphin bis zu 80% Umsatz bestrahlt (Temperatur : 13°C), so zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum daraufhin neben den Signalen von 78 nur zwei Singuletts bei 1.95 und 6.18 ppm. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum und Aufnehmen in $CDCl_3/CFCl_3$ wurde das ^{13}C-NMR-Spektrum bei -50°C aufgenommen. Neben den 78-Signalen treten drei Singuletts bei 15.39 ppm (q), 106.61 ppm (s) und 139.29 ppm (d) auf. Diese Daten können nur mit einer symmetrischen Verbindung in Einklang gebracht werden; das Dioxetan 83 und das zwitterionische Peroxid 84 scheiden also aus. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome, besonders der Wert für das Brückenkopf-C-Atom, sind für eine Persulfoxidzwischenstufe zu weit hochfeldverschoben; einziger Strukturvorschlag für die Zwischenstufe ist also das Thiaozonid 81 (Lit.73b).



78 81

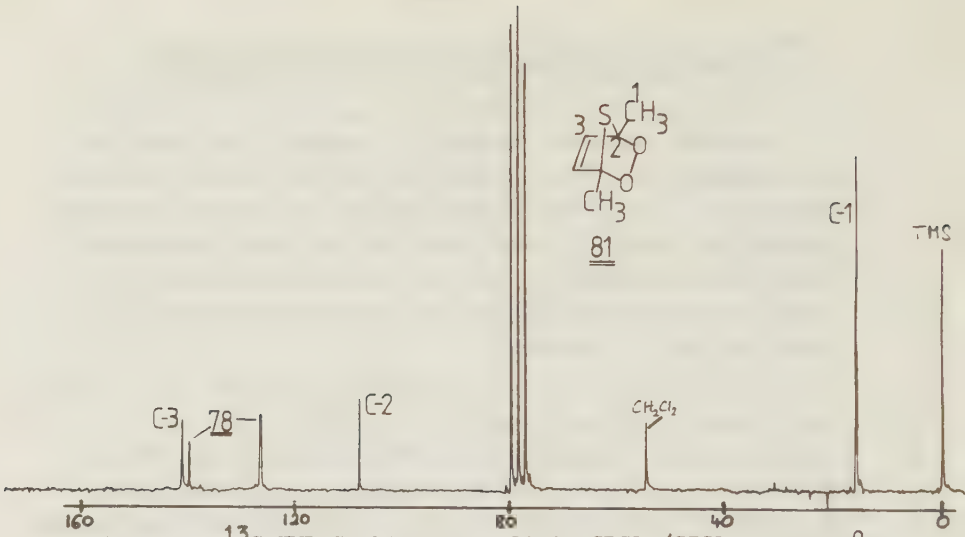
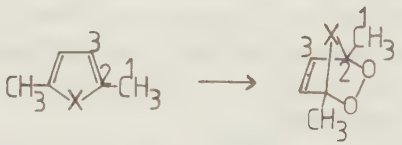


Abb.24.: ^{13}C-NMR-Spektrum von 81 in $CDCl_3/CFCl_3$ bei -50°C

Der Strukturvorschlag 81 wird zusätzlich noch durch die Analogie zwischen den ^{13}C-NMR-Spektren des Dimethylfuranendoperoxids 8 und des oben abgebildeten Dimethylthiophenendoperoxids 81 gestützt:

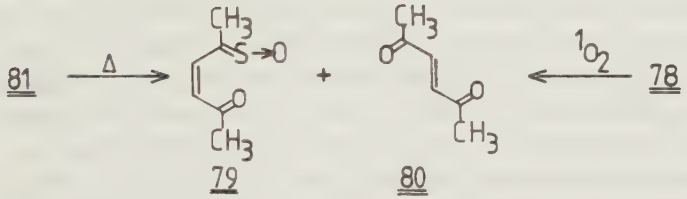


X=O	C-1: 13.36ppm	C-1: 13.48ppm	$\Delta\delta$ = + 0.12ppm
(8)	C-2: 150.17ppm	C-2: 112.34ppm	$\Delta\delta$ = - 37.83ppm
	C-3: 106.19ppm	C-3: 124.12ppm	$\Delta\delta$ = + 17.93ppm
X=S	C-1: 15.48ppm	C-1: 15.39ppm	$\Delta\delta$ = - 0.09ppm
(81)	C-2: 137.57ppm	C-2: 106.61ppm	$\Delta\delta$ = - 30.96ppm
	C-3: 124.52ppm	C-3: 139.29ppm	$\Delta\delta$ = + 14.77ppm

Von der Lösung von 81 in $CDCl_3/CFCl_3$ wurde das Lösungsmittel bei $-30^{\circ}C/10^{-4}$ Torr abgezogen und der Rückstand bei $10-15^{\circ}C/10^{-4}$ Torr in eine auf $-78^{\circ}C$ gekühlte Falle destilliert. Das so erhaltene reine 81 zersetzt sich bei Raumtemperatur heftig; Molekulargewichts- und CH-Analysen konnten deshalb nicht erhalten werden.

Das in Substanz isolierte 81 wurde daraufhin in verschiedene, auf $0^{\circ}C$ vorgekühlte Lösungsmittel gegeben und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktverhältnis wurde ^1H-NMR-spektroskopisch ermittelt (siehe Tab.8).

Wurde die Photooxygenierung von 78 in Methylenchlorid, Chloroform oder Methanol durchgeführt, so erhielt ich die gleichen Produktverhältnisse 79/80 wie bei der Umsetzung von 81 in diesen Lösungsmitteln.

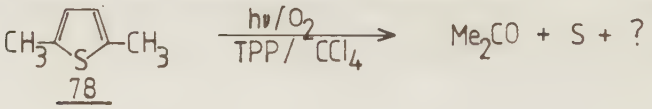


79 80

Lösungsmittel	79/80(a)	79/80(b)
CCl_4	0.7	*
$CHCl_3$	1.2	1.1
CH_2Cl_2	1.0	1.2
CH_3OH	5.7	7.3

Tab.8.: Produktverhältnisse 79/80 bei (a) Lösen von 81 in den entsprechenden Lösungsmitteln und (b) bei Photooxygenierung von 78 in den entsprechenden Lösungsmitteln; * siehe Text

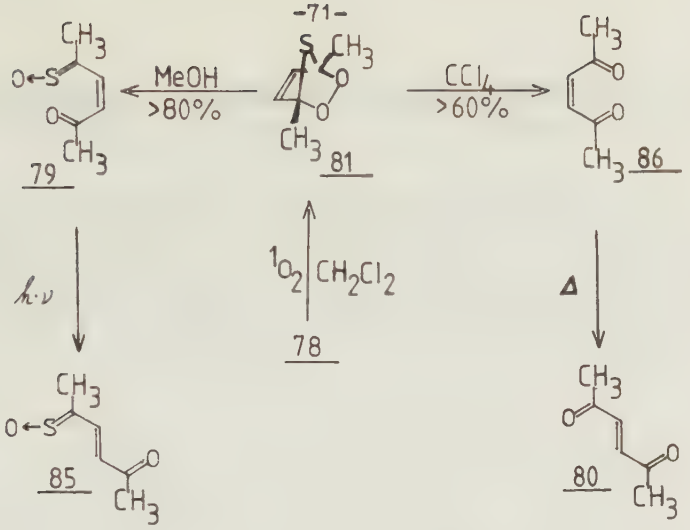
Die Reaktion von 81 in CCl_4 führte zu einem Gemisch aus 60% Dion 80 und 40% Sulfin 79. Dieses Ergebnis konnte allerdings bei der Photooxygenierungsreaktion von 78 in CCl_4 nicht reproduziert werden. Die Belichtung einer Lösung von 78 in CCl_4 bei 13°C in Gegenwart von Tetraphenylporphin (TPP) führte stets zu Aceton und Schwefel als den ausschließlichen Produkten. Wurde unter der Reaktion bei 10%, 30% und 60% Umsatz das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, so traten nur die Signale des Ausgangsmaterials 78 und von Aceton auf. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bis jetzt nicht gefunden werden.



78

Durch quantitative Belichtungsansätze (15mmol/100ml Lösungsmittel) in Methanol und in Methylenchlorid und nachfolgender destillativer Aufarbeitung konnten die Produkte 79 und 80 isoliert werden. Wurden die Belichtungen mit gefilterten Licht (570 nm $< \lambda <$ 480 nm) durchgeführt, so entstand ausschließlich das cis-Sulfin 79 (neben 80). Wurde aber mit ungefilterten Licht ($\lambda >$ 300 nm) gearbeitet, so isomerisierte 79 quantitativ zum trans-Sulfin 85. In Suhstanz isoliertes 79 konnte ebenfalls durch Belichtung mit ungefilterten Licht zu 85 isomerisiert werden.

Wurde die Photooxygenierungsreaktion in Methylenchlorid nach 20-30% Umsatz abgebrochen, so traten im ^{1}H-NMR-Spektrum auch die Linien des cis-Dions 86 auf. Diese Verbindung isomerisierte bei Raumtemperatur in Lösung sehr schnell zum trans-Isomeren 80, so daß bei quantitativen Umsetzungen nur das trans-Hexendion 80 isoliert wird.



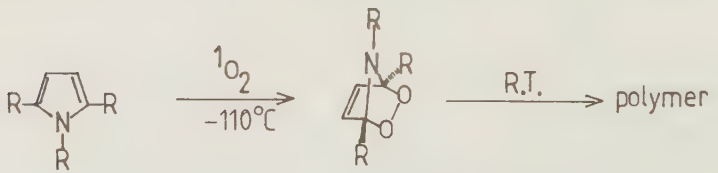
Bei der Umsetzung von 2,5-Dimethylthiophen 78 in Methanol konnte in keinem Fall ein Additionsprodukt von Methanol an das Thiaozonid 81 beobachtet werden. Diese Reaktion verlief im Falle des 2,5-Dimethylfuranendoperoxides 8 quantitativ zum Methoxyhydroperoxid 18. Die Umlagerungs- bzw.- Schwefeleliminierungsreaktion zu 79 und 80 scheint also wesentlich schneller zu verlaufen als die Addition des Alkohols. Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Reaktivitäten von bicyclischen ungesättigten Endoperoxiden folgt in Kapitel V.4.

V.3. Photooxygenierung von Pyrrol und 1,2,5-Trimethylpyrrol

Bei Belichten einer 0.04 molaren Lösung von Pyrrol 87 in CCl_4/TPP bei 13°C wird sehr schnell Sauerstoff aufgenommen. Bereits nach 40% Umsatz bildet sich ein dunkelbraunes Harz, nach 100% Umsatz sind im ^{1}H-NMR-Spektrum nur Polymersignale zu beobachten. Auch die Photooxygenierung bei -50°C und -78°C führte zu keinem einheitlichen Produkt.

Erst die Belichtung einer 0.04 molaren Lösung von 87 in $CFCl_3/CF_2Cl_2$ (1:3) bei -110°C führte zum Erfolg. Die Löslichkeit von TPP bei diesen Temperaturen ist allerdings sehr schlecht, so daß Belichtungszeiten von über 4 Stunden in Kauf genommen werden müssen. Nach Beendigung der Photooxygenierung wurde das CF_2Cl_2 bei -80°C mit Stickstoff abgeblasen; zurück bleibt eine hellbraun gefärbte, trübe Lösung. Im ^{1}H-NMR-Spektrum(-78°C) treten zwei Dubletts bei 5.90 und 6.41 ppm neben einem Singulett bei 8.14(breit) auf. Das Spektrum spricht für das Vorliegen des Endoperoxids 88.

Beim Erwärmen der Probe auf Temperaturen über -50°C traten eine Vielzahl neuer Linien auf, die nicht interpretiert werden konnten. Bei Raumtemperatur sind nur noch breite Polymersignale zu beobachten. Wird eine verdünnte Lösung von 88 schnell auf Raumtemperatur erwärmt, so entzündet sich die Probe und verpufft heftig.



87 R= H 88

89 R= CH_3 90

Auch die Photooxygenierung von 1,2,5-Trimethylpyrrol 89 bei -110°C führte zum Azaozonid 90, wie anhand des Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektrums erkannt wurde.

Die für die weitere Charakterisierung durchgeführte Reduktion mit Diimin bei -50°C führte nur zu Polymermaterial. Die für die quantitative Reduktion notwendige Reaktionstemperatur liegt hier über der Zersetzungstemperatur der Azaozonide 88 bzw 90 .

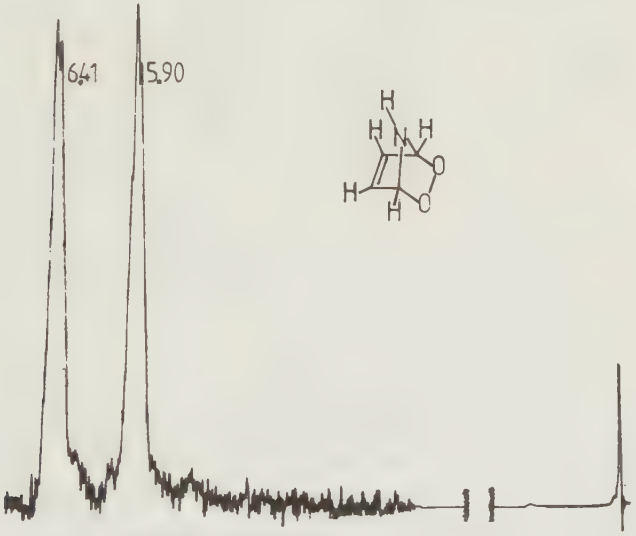
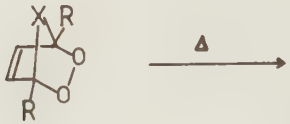


Abb.25.: ^{1}H-NMR von 88 bei -78°C in $CF_2Cl_2/CFCl_3/CDCl_3$(1:2:1)

V.4. Reaktivitäten von ungesättigten bicyclischen Endoperoxiden - Versuch eines Konzeptes

Um angenäherte Werte für die Halbwertszeit der Zersetzungreaktion von Endoperoxiden zu ermitteln, wurden 0.05 molare Lösungen in CCl_4 bei 25°C aufbewahrt und kontinuierlich ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Die in Tabelle 9 aufgelisteten Halbwertszeiten sind naturgemäß mit einem hohen Fehler belastet:

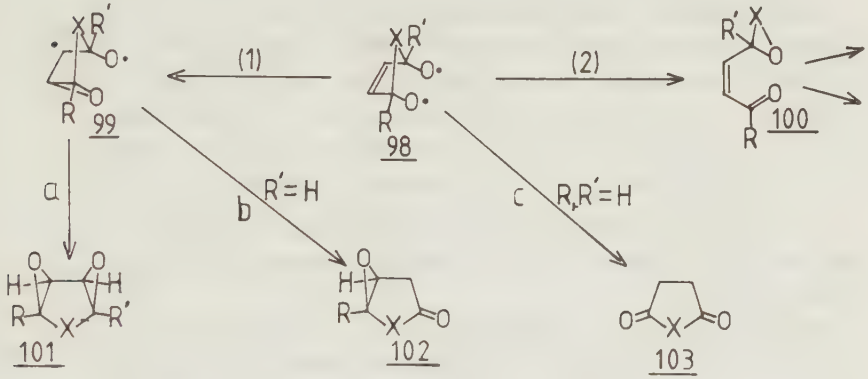


X= \ R=	H	CH_3
$(CH_2)_2$	95: Wochen	-
CH_2	92: 5 Std.	-
O	6: 15 min.	8: 90 Std.
S	-	81: 4 Std.

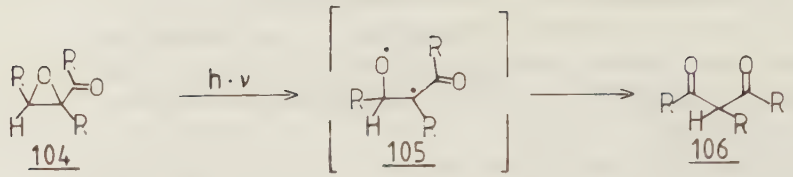
Tab.9.: Angenäherte Halbwertszeiten der Zersetzungsreaktion ungesättigter bicyclischer Endoperoxide

Der erste Schritt in den thermischen Zersetzungsreaktionen ist sicherlich die Homolyse der schwachen OO-Einfachbindung unter Ausbildung des Diradikals 98. Diese zentrale Zwischenstufe kann nun verschiedene Reaktionspfade einschlagen:

(1) Ringschluß unter Ausbildung des 1,3-Diradikals 99
(2) Reaktion mit der Brückenposition X zum Oxiran 100



Das im Schritt (1) gebildete 1,3-Diradikal kann nun im Schritt (a) zum Diepoxid 101 weiterreagieren, im Schritt (b) unter 1,3-Wasserstoffverschiebung zur Verbindung 102 oder im Schritt (c) unter zweifacher 1,3-Wasserstoffverschiebung zur Verbindung 103 reagieren. 1,3-Wasserstoffverschiebungen sind in ähnlicher Weise von Markos und Reusch (Lit.74) bei der Photolyse von Epoxyketonen beschrieben worden. Auch hier wird ein Diradikal 105 ausgehend von 104 postuliert, welches dann unter 1,3-Wasserstoffverschiebung zum Diketon 106 abreagiert.



104 105 106

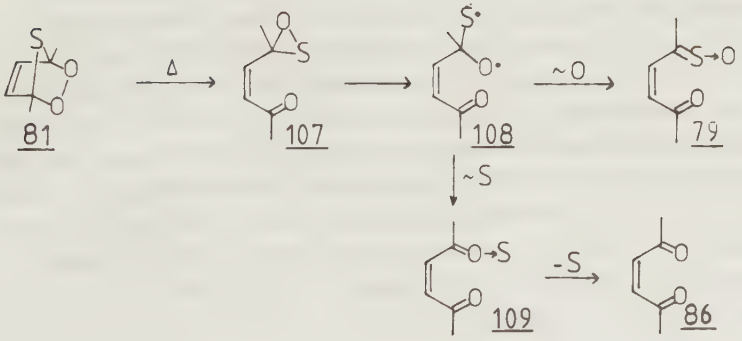
Betrachtet man die Lebensdauern der Endoperoxide in Lösung, so erkennt man die signifikante Abhängigkeit der Geschwindigkeit der OO-Bindungsspaltung von der Ringspannung: Der zentrale C-X-C- Winkel wird in der Reihe X= $(CH_2)_2$ - CH_2 - O - S immer stärker komprimiert, daraus resultiert ein Ansteigen der Spannung im Bicyclus.

Welche Wege schlagen nun die primär gebildeten Diradikale 98 für die verschiedenen Brückengruppen- oder Atome ein:

- der Weg (1) wird vom Endoperoxid des 1,3-Cyclohexadiens 95 (X=$(CH_2)_2$) und von den Furanendoperoxiden 6 und 8 (X=O) beschritten. Es konnten keine Produkte beobachtet werden, die via (2) gebildet worden wären. Das Endoperoxid 95 lagert in CCl_4 zum **Bis**-epoxid 96 und zum Epoxyketon 97 um; über das Produktverhältnis gibt es widersprüchliche Informationen (Lit.75,76), beide Verbindungen scheinen aber in vergleichbaren Mengen zu entstehen. Die thermische Umlagerung des Furanendoperoxids 6 wurde ausführlich in III.2. beschrieben, hier dominiert der Weg (a) zu ca.90% vor der Bildung des Epoxylactons 10 über den Weg (b).

94 95 96 97

- der Weg (2) wird vom Endoperoxid des 1,3-Cyclopentadiens 92 und vom Thiophenendoperoxid 81 beschritten. Während die Umlagerung von 92 zum stabilen Epoxyaldehyd 93 führt (in CCl_4, aber auch in MeOH - siehe Lit.77), kann das hypothetische Thiaoxiran 107 nicht beobachtet werden. 81 lagert sehr wahrscheinlich unter Bruch der labilen C-S-Einfachbindung (ΔH=272 kJ/Mol) und unter Ausbildung der C-O-Doppelbindung in das Diradikal 108 um. Dieses kann nun entweder unter Abspaltung von Schwefel zum Diketon 86 reagieren, vermutlich über das Carbonylsulfid 109 , oder zum Sulfin 79 umlagern.



VI. Untersuchungen zum Mechanismus der [4+2] - Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff

VI.1. Einleitung und Literatur

Die Reaktion zwischen 1,3-Dienen und Singulett-Sauerstoff unter Bildung von Endoperoxiden wurde lange Zeit als ein konzertierter Prozess angesehen. Die bis dato bekannten Beispiele für die [4+2]- Cycloadditionen mit diesem Dienophil gaben keinen Anlass, einen anderen Mechanismus zu postulieren, als den sich aus den Regeln der Orbitalsymmetrieerhaltung ergebenden konzertierten $[\pi_s^2 + \pi_s^4]$ - Prozess über einen sechsgliedrigen hochsymmetrischen Übergangszustand. Der synthetische Nutzen dieser Reaktion ist in einigen Reviewartikeln gewürdigt worden (Lit.14,78).

In den letzten Jahren wurden die Ergebnisse einiger theoretischer Arbeiten bekannt, die gewisse Zweifel an der Eindeutigkeit des Mechanismus der [4+2] - Cycloaddition mit $^1O_2$ aufkommen liesen. So ergaben MINDO/3 - Rechnungen von Dewar und Thiel (Lit.79), daß eine Perepoxidzwischenstufe als lokales Minimum auf der Energiehyperfläche anzusehen ist, und generell bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen auftreten kann.
Ab initio-Rechnungen von Harding und Goddard (Lit.80) schränkten diese Aussage allerdings wieder ein, da kritisiert wurde, daß im Basissatz der MINDO/3-Rechnungen kleine Ringe energetisch als zu günstig angesetzt wurden und so ihr Auftreten im Prinzip vor-programmiert wurde. Überlegungen von Ogryzlo (Lit.81) schließen auch die Möglichkeit einer Charge-Transfer-Zwischenstufe ein.

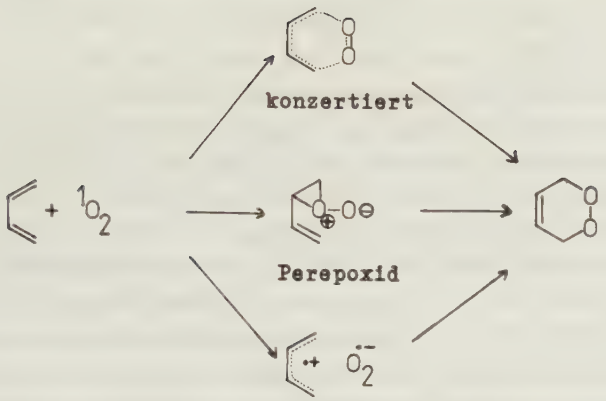
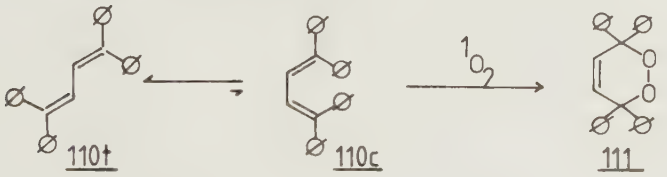


Abb.26.: Mögliche Mechanismen der Singulett-Sauerstoff-Diels-Alder-Reaktion

Die Annahme einer Zweistufenreaktion wurde durch Arbeiten über Singulett-Sauerstoff-Additionsreaktionen an hochsubstituierte, sterisch gehinderte acyclische 1,3-Diene unterstützt. So reagiert 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien bei der Photooxygenierung glatt zum Endoperoxid 111 obwohl die Ausbildung eines coplanaren s-cis-Konformationsisomeren 110c extrem erschwert ist (Lit.82,83).



Auch über die Diels-Alder Reaktion von $^1O_2$ mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 112 wurde berichtet (Lit.84,85), einer Verbindung,für die obige Argumentation in gleicher Weise gelten sollte.

Den Mechanismus der Singulett-Sauerstoff-Addition an cyclische 1,3-Diene untersuchten Clennan und Mehrsheikh-Mohammadi (Lit.86,87). Reaktionskinetische Untersuchungen an einer Reihe substituierter Furane führten dazu, die Existenz einer Zwischenstufe abzulehnen. Die Autoren postulierten aber auf Grund ihrer Hammett-Korrelationen für symmetrisch substituierte Furane eine Synchron-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, für unsymmetrisch substituierte Furane einen unsymmetrischen Übergangszustand mit Partialladungen. In der Beschreibung dieses Übergangszustandes stellen die Perepoxid- und die Diradikalstruktur Grenzstrukturen dar.

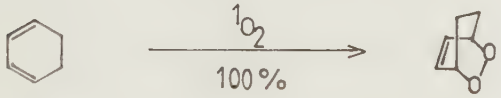
Die reaktionskinetischen Untersuchungen, die von mir an einer Reihe von cyclischen und acyclischen 1,3-Dienen durchgeführt wurden (Lit.48a,48b,88), unterstützen die Annahme eines konzertierten Reaktionswegs bei der Singulett-Sauerstoff- Diels-Alder Reaktion.

VI.2. Solvensabhängigkeit der Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Singulett-Sauerstoff

Als Modellverbindung zur Untersuchung der [4+2]- Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an cyclische 1,3-Diene wurde 1,3-Cyclohexadien gewählt. In allen benützten Lösungsmitteln ist das Endoperoxid 95 das einzige Produkt. 95 ist außerdem hinreichend lange stabil, so daß die Bestimmung der kinetischen Daten nicht durch Sekundäreffekte verfälscht wird. Die Folgereaktionen von 95 in Lösung sind außerdem eingehend untersucht (siehe Kap. V.4.).

Die physikalische Löschung von $^1O_2$ durch 94 ist in allen Lösungsmitteln unmeßbar klein. Die aus den experimentell bestimmten ß-Werten berechneten absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten korrelieren linear mit den aus den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmitteln bestimmten Polaritätsparametern (siehe Anhang).

In jedem Lösungsmittel wurden bei mindestens drei Sensibilisatorkonzentrationen je drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet. In den chlorierten Lösungsmitteln CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 war eine deutliche Abhängigkeit der ß-Werte von der Farbstoffkonzentration festzustellen. Durch Extrapolation auf eine Sensibilisatorkonzentration von 0 wurden die Löschkonstanten k_q^S bestimmt (siehe Tab.11).



94 95

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4}\cdot k_d$ (s^{-1})	$10^3\beta$ (M)	y	$10^{-6}\cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	0.222	0.14	0.44	0.99	3.18
C_6H_6	0.232	4.20	14.84	1.16	2.83
$CHCl_3$	0.356	1.70	4.30	1.11	3.95
CH_2Cl_2	0.420	0.95	3.21	0.93	2.95
Me_2CO	0.465	3.80	12.75	0.93	2.98
MeOH	0.477	14.30	37.49	1.14	3.81
MeCN	0.480	3.30	9.38	0.94	3.52

Tab.10.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien 94

Lösungsmittel	k_q^S/k_r	$10^{-7}\cdot k_q^S$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	9,09	2.91
$CHCl_3$	7.57	2.98
CH_2Cl_2	6.15	1.82

Tab.11.: Sensibilisatorlöschkonstanten bei der Photooxygenierung von 94

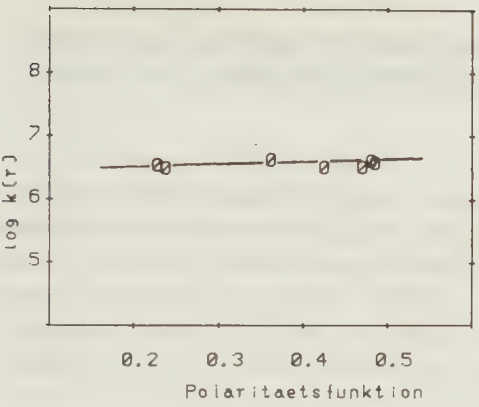


Abb.27.: Korrelation Solvenspolarität/log k_r der [4+2]-Cycloaddition von $^1O_2$ an 24

Durch Anwendung der Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung unter der Annahme : μ (1,3-Cyclohexadien) = 0.38 D (Lit.89) konnte das Dipolmoment des Übergangszustandes μ^+ zu 1.0 D berechnet werden. Die Ladungstrennung im Übergangszustand der Cycloaddition von $^1O_2$ an 24 ist also gering; die Beschreibung der Übergangszustandsstruktur als symmetrisches sechsgliedriges Ringsystem wird diesem Ergebnis gerecht.

VI.3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Solvensabhängigkeit der Photooxygenierung von Furanen

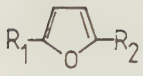
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2,5-Dimethylfuran 7 mit Singulett-Sauerstoff in Methanol wurde über die direkte Bestimmungsmethode (*) der Halbwertskonzentration ß zu $k_r = 1.83 \cdot 10^8$ l/Mol sec bestimmt. Nach der gleichen Methode wurden auch die Geschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung von 2-Methylfuran 21 und 2-Methoxyfuran 40 bestimmt.

Für alle anderen Lösungsmittel konnten für diese Akzeptoren keine ß-Werte gemessen werden, da die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff immer zu groß war, um die direkte Bestimmungsmethode (*) anzuwenden.

Die für methanolische Lösungen bestimmten Werte stimmen ausgezeichnet mit den von Clennan und Mehrsheikh-Mohammadi (Lit.86) ermittelten überein. Letztere untersuchten die Ausbleichung von Rubren zur Berechnung der k_r-Werte. Das Lösungsmittel war hier Methylenchlorid.

Furan 5 zeigte eine um den Faktor 20 herabgesetzte Reaktivität gegenüber 2,5-Dimethylfuran 7, konnte deshalb auch in allen Lösungsmitteln vermessen werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition von $^1O_2$ an Furan 5 war nur sehr gering (analog zur Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit $^1O_2$). Die in Abb.28 wiedergegebene Korrelation hat die Steigung 0.32, das Dipolmoment des Übergangszustands wurde zu 1.4 D berechnet (mit μ_5 = 0.7 D - Lit.89).

(*): Mit der "direkten Bestimmungsmethode" wird hier die Berechnung der Halbwertskonzentration ß durch Bestimmung des $v_o/2$ - Wertes direkt aus der Sauerstoff-Aufnahmekurve (siehe exp.Teil) bezeichnet. Die "indirekte Bestimmungsmethode" wurde in Kapitel III.3. erläutert.



R_1=	R_2=		$10^2 \cdot \beta$ (M)	$10^{-7} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)(MeOH)
CH_3	CH_3	8	0.0781	18.3(a)(1)
OCH_3	H	40	0.0924	15.5(a)(2)
CH_3	H	21	0.1400	9.9(a),(b)(3)
H	H	5	1.607	0.89(b)(4)
CH_3	CHO	50	8.412	0.17(b)
H	CHO	45	169.80	0.0084(b)(5)

(a) direkte Methode (b) indirekte Methode

$10^{-7}k_r(CH_2Cl_2)$(Lit.86): (1):13.0 (2):12.0 (3):6,2 (4):1,2 (5): 0.0051

Tab.12.: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und ß-Werte der Rkt. von Furanen mit Singulett-Sauerstoff in Methanol. Alle Werte sind Mittelwerte aus vier unabhängigen Messungen.

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^3 \cdot \beta$ (M)	y	$10^{-6} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	0.222	0.14	0.18	0.82	7.74
C_6H_6	0.232	4.20	6.76	1.24	6.21
$CHCl_3$	0.356	1.70	1.05	0.92	16.20
CH_2Cl_2	0.420	0.95	1.29	1.36	7.35
Me_2CO	0.465	3.80	5.48	1.20	6.94
MeOH	0.477	14.30	16.01	1.41	8.93
MeCN	0.480	3.30	2.95	0.82	11.20

Tab. 13.: Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion zwischen Furan 5 und $^1O_2$

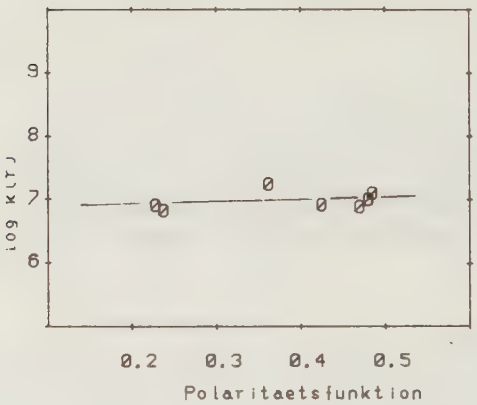


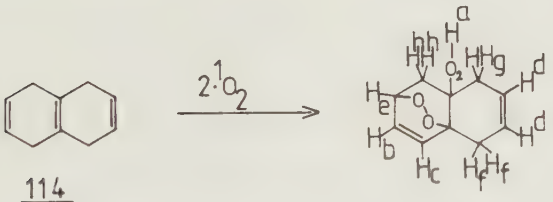
Abb. 28.: Korrelation Solvenspol./ log k_r in der Furan $-^1O_2$- Reaktion

VI.4. Photooxygenierung von Isotetralin

Isotetralin 114 (1,4,5,8-Tetrahydronaphtalin) stellt ein interessantes System zur Untersuchung der Konkurrenz zwischen En-Reaktion (mit einem tetrasubstituiertem Olefin) und [4+2]-Cycloaddition (mit einem 1,3-Cyclohexadienderivat) dar. Die Photooxygenierung von 114 in CCl_4 bei 13°C in Gegenwart von TPP führt zu einem 1:2 Addukt aus 114 und Sauerstoff (Lit.152- siehe dort Lit.-stelle 240).

Versetzen mit Pentan nach Einengen der Lösung auf ca.10% führt zur Kristallisation des Produkts 116. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether/Pentan (1:1) führt zu analysenreinen 116 mit einer Ausbeute von 85%

Das komplexe ^{1}H-NMR-Spektrum konnte mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten vollständig aufgeklärt werden (siehe Tab.14 und Abb.29).



114 116

Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer 0.4 molaren Lösung von 116 in $CDCl_3$ wurde bei 33°C aufgenommen. Das Hydroperoxyproton ist bei dieser Konzentration bei 7.53 ppm als breites Singulett zu beobachten (H_a). Die olefinischen Protonen erscheinen getrennt als doppel-Dubletts bei 6.68 ppm und 6.23 ppm für H_b und H_c (chemische Verschiebung der olefinischen Protonen im Endoperoxid des 1,3-Cyclohexadiens 95: 6.59 ppm) und als breites Singulett bei 5.63 ppm für H_d. Durch Entkopplungsexperimente konnten auch alle Kopplungskonstanten für H_e (= 4.75 ppm) ermittelt werden.

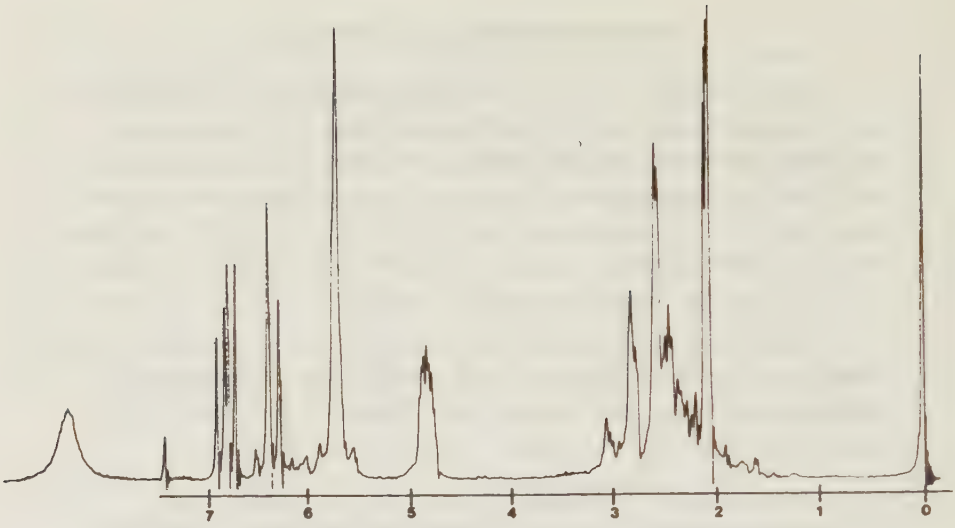
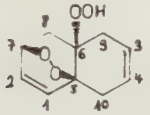


Abb.29.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 116 (33°C; 116 :0.4 Mol/l) in $CDCl_3$

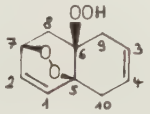
H_a :	7.53 ppm , s , br.		
H_b :	6.68 ppm , dd ,	J_{bc}= 8.0 Hz ,	J_{be}= 6.0 Hz
H_c :	6.23 ppm , dd ,	J_{cb}= 8.0 Hz ,	J_{ce}= 1.0 Hz
H_d :	5.63 ppm , s , br., 2 H		
H_e :	4.75 ppm , ddt ,	J_{eb}= 6.0 Hz ,	J_{ec}= 1.0 Hz , J_{eh}= 1.5 Hz
H_f :	2.77 ppm , d ,	$J_{fd'}$= 3.0 Hz	
$H_{f'}$:	2.58 ppm , d ,	$J_{f'd'}$= 3.0 Hz	
H_g :	2.43 ppm , m , 2 H		
H_h :	2.08 ppm , dd ,	J_{he}= 1.5 Hz ,	$J_{hh'}$= 0.8 Hz , 2 H

Tab.14.: chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Protonen von 116

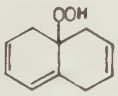
Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 116 tritt jedoch ein doppelter Liniensatz auf. Daraus ist zu schließen, daß zwei isomere Verbindungen entstanden sind : das trans-Bisaddukt 116a und das cis-Bisaddukt 116b . Das Verhältnis 116a:116b wurde mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie (unter Zusatz eines Relaxationsbeschleunigers) zu 81:19 bestimmt. Dieses Verhältnis wurde durch Integration über die Methylen-Kohlenstoffatome C_8,C_9 und C_{10} ermittelt.



116a



116b



115

	116b	116a	
C_1 :	135.33 ppm	133.87 ppm	d
C_2 :	133.18 ppm	132.45 ppm	d
C_3 :	125.03 ppm	124.31 ppm	d
C_4 :	124.76 ppm	122.36 ppm	d
C_5 :	79.59 ppm	78.87 ppm	s
C_6 :	79.21 ppm	74.94 ppm	s
C_7 :	75.42 ppm	71.78 ppm	d
C_8 :	36.14 ppm	36.86 ppm	t
C_9 :	33.04 ppm	32.47 ppm	t
C_{10}:	28.12 ppm	29.77 ppm	t

Tab.15.: ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von 116a und 116b

Die Zuordnung der Haupt- und Nebenkomponente erfolgt auf Grund folgender Überlegungen: Im ersten Schritt bildet sich das Singulett-Sauerstoff-En-Addukt 115 ; zweiter Schritt ist dann die Diels-Alder Reaktion mit 115 zum Bis-Addukt 116. Günstiger ist der Angriff des zweiten $^1O_2$-Moleküls trans zur Hydroperoxygruppe; der Zweitangriff cis zur Hydroperoxygruppe sollte durch die OOH-Gruppe sterisch behindert werden.

Durch Abbruch der Photooxygenierungsreaktion nach 10%, 20%,30%,50%,80% und 95% Umsatz und Aufnehmen der ^{1}H-NMR-Spektren konnten die Konzentrationen des Zwischenprodukts 115 und des Endprodukte 116 relativ zur Konzentration an Isotetralin ermittelt werden. Die meisten Signale des ^{1}H-NMR-Spektrums von 115 waren durch die Signale von 114 und 116 verdeckt, einzig das Signal der Methylenprotonen von 115 bei 3.31 eignete sich zur Bestimmung des 115-Anteils.

In Abbildung 31 sind die Konzentrationen von 115 und 116 gegen die Konzentration von 114 aufgetragen.

% 114	%115	%116
95	3.2	1.8
80	5.4	14.6
50	10.0	40.0
40	11.0	49.0
30	11.5	58.5
20	12.8	67.2
10	9.0	81.0

Tab.16.: Konzentrationen von 114,115 und 116 bei der Photooxygenierung von Isotetralin 114

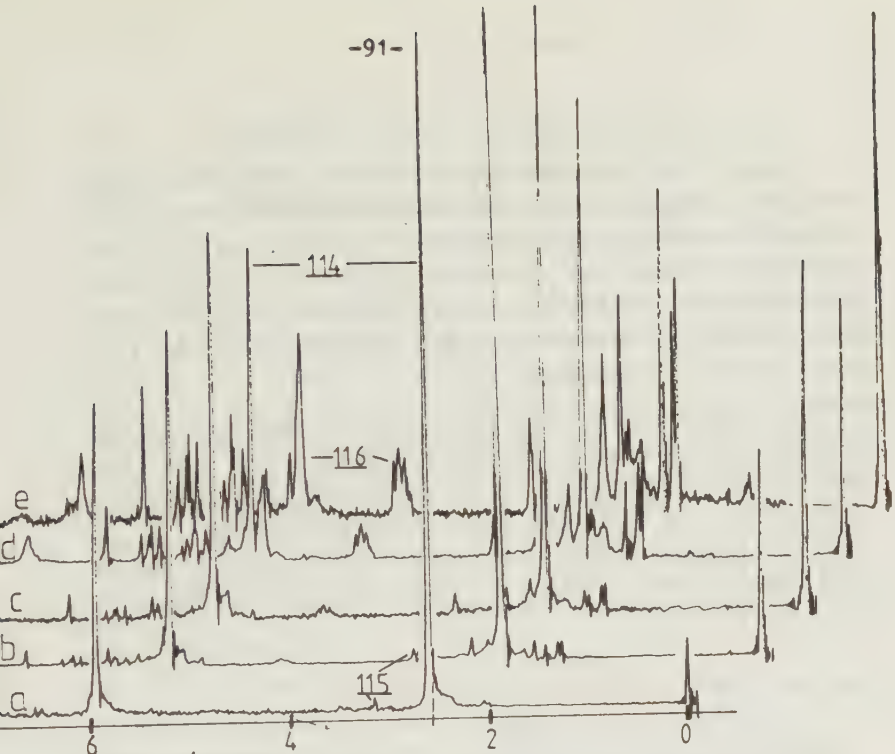


Abb.30.: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionsmischung bei 10%(a), 20%(b),30%(c),50%(d) und 95%(e) Umsatz (in $CDCl_3$)

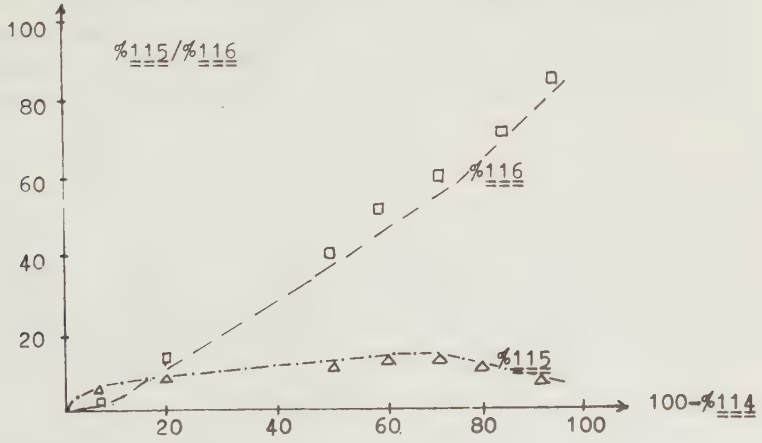


Abb.31.: Reaktionsverlauf der Photooxygenierung von 114

Fazit: Das intermediär auftretende Hydroperoxid 115 nimmt nie mehr als 13% in der Reaktionsmischung ein. Die Diels-Alder Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 115 zu 116 muß also erheblich schneller sein als die En-Reaktion. Die Bestimmung der Produktanteile (Tab.16) ist aber nicht genau genug, um Aussagen über das effektive Verhältnis von k(En) zu k(4+2) zu machen.

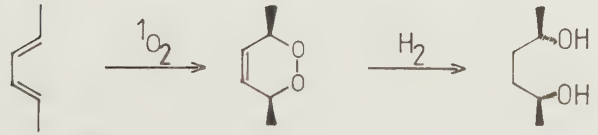
Die Hydroperoxygruppe in 115 schirmt das Molekül vor einem cis-Angriff durch Singulett-Sauerstoff ab : der Angriff des zweiten $^1O_2$- Moleküls trans zur OOH-Gruppe ist fünfmal schneller als der Angriff cis zur OOH-Gruppe.
Der abschirmende Einfluß der OOH-Gruppe ist aber nicht so groß, wie in der Literatur angegeben (Lit.152- siehe dort Lit.-stelle 240).

VI.5. Photooxygenierungen isomerer 2,4-Hexadiene

VI.5.1. Photooxygenierung von trans,trans-2,4-Hexadien

Die Umsetzung von trans-trans-2,4-Hexadien 117 mit $^1O_2$ in CCl_4 führt quantitativ zum Endoperoxid 118. Die Isolierung von 118 gelang durch Kurzwegdestillation bei 35-40°C(Bad)/ 0.1 Torr. 118 ist ein leichtgelbliches Öl, das bei Raumtemperatur einige Tage unzersetzt haltbar ist. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint bei Raumtemperatur nur ein Dublett für die Methylprotonen. Bei -90°C tritt ein Dublett bei 1.12 ppm (J= 6.6 Hz) und ein Dublett bei 1.36 ppm (J= 6.0 Hz) auf. Die Koaleszenztemperatur wurde zu 195 K bestimmt, daraus errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 9.72 kcal/Mol für die Ringinversion.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum tritt im rauschentkoppelten Spektrum nur ein Singulett für beide Ring-Methylgruppen auf.
Die Reduktion von 118 mit molekularem Wasserstoff führt zum meso-2,5-Hexandiol 119 . 119 wurde über eine unabhängige Synthese dargestellt und die Identität der Verbindungen über Gaskapillarsäulenchromatographie bestätigt. meso- und d,l-2,5-Hexandiol wurden durch Diastereomerentrennung über die Phtalsäureester von 2,5-Hexandiol dargestellt (Lit.90).



117 118 119

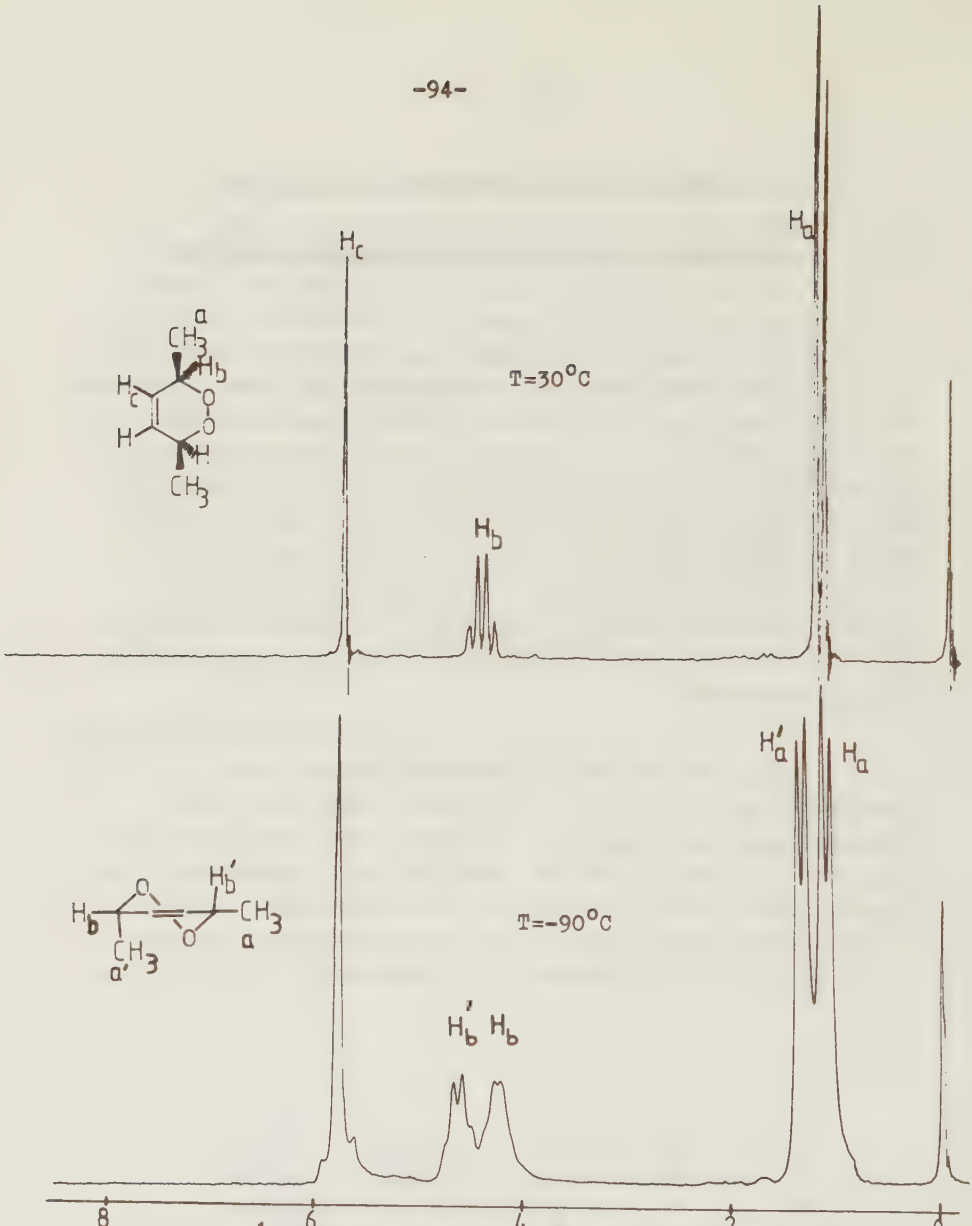


Abb.32.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 118 bei +30°C und -90°C (in $CDCl_3$)

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 117 wurde nur in CCl_4 durchgeführt. Die hohe Lebensdauer von $^1O_2$ in diesem Lösungsmittel erlaubte eine Variation der Sensibilisatorkonzentration und die Extrapolation auf die O-Konzentration von TPP. Der k_r-Wert wurde zu $3.85 \cdot 10^4$ l/Mol sec bestimmt, der k_q^S-Wert zu $3.4 \cdot 10^7$ l/Mol sec.

117 löscht Singulett-Sauerstoff mit einer Löschkonstante von $6.46 \cdot 10^4$ l/Mol sec, also vergleichbar schnell wie die chemische Reaktion.

trans-trans-2,4-Hexadien 117 liegt bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht zwischen s-cis und s-trans Konformeren vor. Geht man von der Annahme aus, daß nur ca. 1% in der s-cis-Konformation vorliegt und berücksichtigt die Tatsache, daß nur die s-cis-Form eine konzertierte Diels-Alder-Reaktion eingehen kann, so wird im kinetischen Ansatz die Akzeptorkonzentration hundertmal zu groß angesetzt. Unter dieser Annahme resultiert ein k_r(s-cis-117)- Wert von ca. $4 \cdot 10^6$ l/Mol sec. Dieser Wert korrespondiert ausgezeichnet mit dem Wert für die Cycloaddition von $^1O_2$ mit 1,3-Cyclohexadien (100% s-cis) der zu $3.1 \cdot 10^6$ l/Mol sec bestimmt wurde (siehe Kap.VI.2.). Diese Überlegung stimmt allerdings nur unter der Annahme eines Curtin-Hammett-Systems, in dem also das zugrundegelegte Gleichgewicht wesentlich schneller auf Störungen reagiert, als diese Störungsreaktionen ablaufen (siehe Anhang).

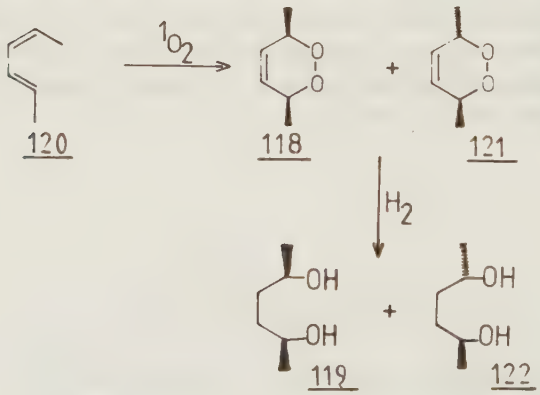
117t 117s

VI.5.2. Photooxygenierung von cis-trans-2,4-Hexadien

cis-trans-2,4-Hexadien 120 nimmt ca. 3 mal langsamer Sauerstoff auf als das trans-trans-Isomere 117. Im ^{1}H-NMR- und im ^{13}C-NMR-Spektrum der belichteten Reaktionsmischung treten die bekannten Signale des Endoperoxids 118 neben einem neuen Signalsatz auf, der dem Endoperoxid 121 zugeordnet wurde.

Die katalytische Hydrierung des Photooxygenierungsgemisches führte zu meso-2,4-Hexandiol 119 und d,l-2,4-Hexandiol 122 im Verhältnis 83:17, wie über Kapillargaschromatographie festgestellt wurde. Dieses Diastereomerenverhältnis konnte durch Integration der ^{13}C-NMR-Signale bestätigt werden.

Aus den gemessenen und extrapolierten s-Werten (siehe III.2.) ergab sich ein k_r-Wert von $1 \cdot 10^4$ l/Mol sec und ein k_q^A-Wert von $8 \cdot 10^4$ l/Mol sec.



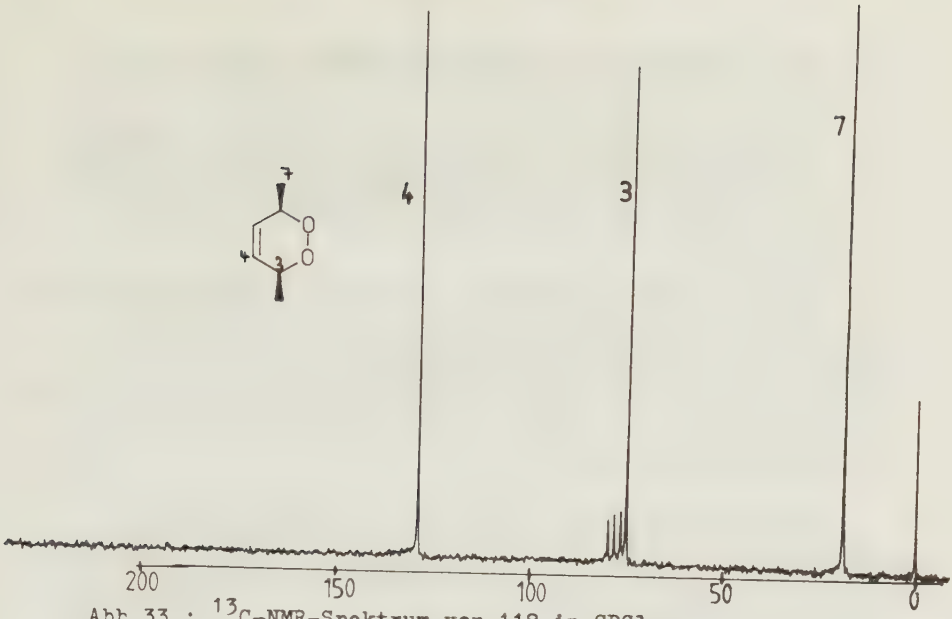


Abb.33.: ^{13}C-NMR-Spektrum von 118 in $CDCl_3$

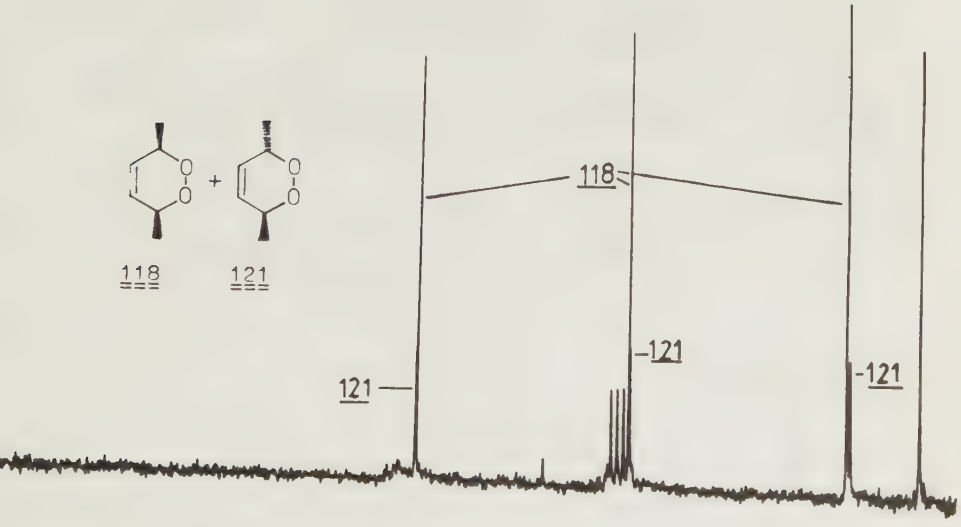


Abb.34.: ^{13}C-NMR-Spektrum nach der Umsetzung 120 + $^1O_2$ ($CDCl_3$)

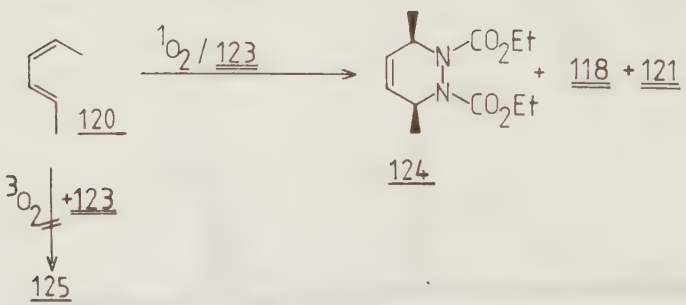
VI.5.3. Konkurrenzexperimente mit Diethylazodicarboxylat

Tritt in der Photooxygenierung von cis-trans-2,4-Hexadien 120 freies trans-trans-2,4-Hexadien 117 auf, oder findet eine Isomerisierung auf einer Reaktionszwischenstufe zu 117 statt?

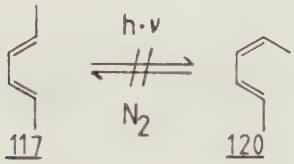
Um diese Frage zu untersuchen wurde Diethylazodicarboxylat 123 als Konkurrenz-Dienophil eingesetzt. 123 reagiert mit trans-trans-2,4-Hexadien 117 bei Raumtemperatur schnell zum Cycloaddukt 124. Das cis-trans-Isomere 120 addiert selbst nach 24 Stunden bei Raumtemperatur in CCl_4 kein 123 unter Bildung des isomeren Cycloaddukts 125.

Setzt man nun äquimolare Mengen von 117 und 123 mit $^1O_2$ in CCl_4 um, so bilden sich die Cycloaddukte 118 und 124 im Verhältnis 1:1.5 (aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum entnommener Wert). Setzt man äquimolare Mengen von 120 und 123 mit $^1O_2$ in CCl_4 um, so bilden sich die Singulett-Sauerstoff-Cycloaddukte 118 und 121 im Verhältnis 69:31 (GC-Analyse nach katalytischer Hydrierung). Wird 120 und 123 im Verhältnis 1:2 photooxygeniert, so entstehen 118 und 121 im Verhältnis 57:43.

In der Photooxygenierungsreaktion von cis-trans-2,4-Hexadien tritt also freies trans-trans-2,4-Hexadien auf.



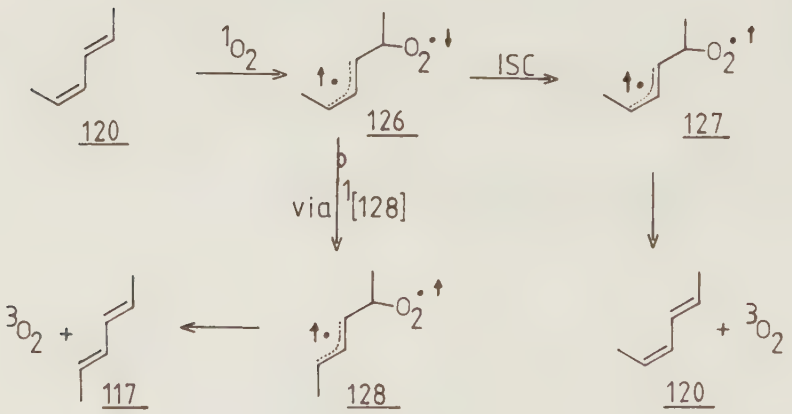
Um auszuschließen, daß 120 photochemisch zu 117 isomerisiert wurde, wurde eine Lösung von 120 in CCl_4 (in Gegenwart von TPP) 10 Stunden unter Stickstoff bestrahlt (580nm < λ < 470nm). Nach der Aufarbeitung wurde ausschließlich 120 zurückgewonnen.



Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung von 117 und 120, so kommt man zu folgendem Ergebnis: $k_r(117)/k_r(120) = 3$, ein Wert, der so auch von Monroe (Lit.91) bestimmt wurde. Während aber $k_r(117)$ einer spezifischen Reaktion zugeordnet werden kann, nämlich der stereospezifischen Cycloaddition von $^1O_2$, trifft dies auf $k_r(120)$ nicht zu. Sowohl die Reaktion von s-cis-120 mit $^1O_2$ zu 121 wie auch die Reaktion des intermediär entstehenden 117 mit $^1O_2$ zu 118 tragen zu $k_r(120)$ bei. Außerdem ist die Konzentration an s-cis-120 sicherlich kleiner als die von s-cis-117 im cis-trans-Gleichgewicht der einzelnen Hexadiene, so daß die Konstante $k_r(120)$ nicht mehr eindeutig interpretierbar ist.

cis-trans-2,4-Hexadien 120 zeigt damit, daß die Begriffe "physikalische" und "chemische" Löschung, wie sie in der Literatur verwendet werden, nicht eindeutig sind, denn die "physikalische" Löschung von Singulett-Sauerstoff durch 120 ist zumindest partiell von einer "chemischen" Reaktion (der cis-trans-Isomerisierung zu 117 begleitet).

Eine einfache Erklärung bietet sich an: Singulett-Sauerstoff wird unter Bildung des Singulett-Diradikals 126 an 120 addiert. 126 spin-isomerisiert zum Triplett-Diradikal 127, welches zu Triplett-Sauerstoff und 126 zerfällt. Isomerisiert 126 zum Singulett-Diradikal 128 oder erfolgt die Isomerisierung des Allylradikalteils in 126 gleichzeitig mit der Spin-Isomerisierung von 126, so entsteht das Triplett-Diradikal 128, welches zu Triplett-Sauerstoff und 117 zerfallen kann.



VI.6. Photooxygenierung von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien

2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 130 addiert in CCl_4 ein Moläquivalent Sauerstoff. Durch Kurzwegdestillation bei 15-25°C/0.001 Torr konnte das Hauptprodukt, das Endoperoxid 131 isoliert werden. 131 ist ein farbloses Öl, das bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 131 treten bei Raumtemperatur zwei Singuletts bei 1.26 (für die gem-Methylgruppen) und bei 1.70 ppm (für die olef.- Methylgruppe) auf. Bei -80°C erscheinen beide Ringmethylgruppen getrennt als Singuletts bei 1.21 ppm und 1.43 ppm. Die Koaleszenztemperatur wurde zu 213 K bestimmt.

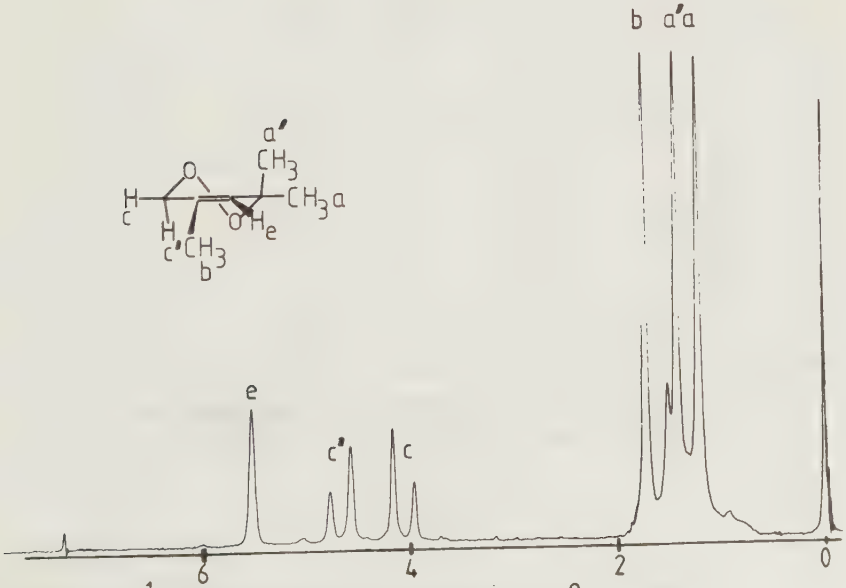
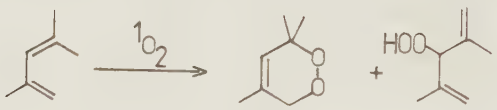


Abb.35.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 131 bei -80°C in $CDCl_3$

In polareren Lösungsmitteln tritt die Nebenreaktion zum En-Produkt immer stärker hervor. Wird die Photooxygenierung von 130 in Methanol (Sensibilisator:RB) durchgeführt, entstehen 35% En-Produkt 132. Durch Kurzwegdestillation kann 132 vom Endoperoxid 131 abgetrennt werden.

Die Produktverhältnisse 131/132 (siehe Tab.17) wurden über die ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen bestimmt. Das Hydroperoxid 132 zeigt hierbei drei Singuletts bei 1.70 ppm (2 Methylgruppen), 4.69 ppm (1 tert.-H) und 5.03 ppm (4 olefin.-H). Außerdem erscheint bei höherer Konzentration bei 10.34 ppm ein breites Singulett für das Hydroperoxyproton.



130 131 132

Lösungsmittel	% 131	% 132
CCl_4	97	3
C_6H_6	95	5
$CHCl_3$	92	8
CH_2Cl_2	89	11
$(CH_3)_2CO$	84	16
CH_3CN	81	19
CH_3OH	65	35

Tab.17.: Produktverhältnisse bei der Photooxygenierung von 130 in verschiedenen Lösungsmitteln

Im Folgenden sind die kinetischen Daten der 130-Photooxygenierung zusammengefasst: Tabelle 18 gibt die ß-Werte und die daraus berechneten k_r-Werte wieder. Tabelle 19 beschreibt die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff durch den Sensibilisator TPP in chlorierten Lösungsmitteln. In allen anderen untersuchten Lösungsmitteln löscht der Sensibilisator $^1O_2$ nicht.
Aus der Tabelle 20 können die partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten entnommen werden. In den Abbildungen 36-39 wurde die Solvenspolarität mit den partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in den entsprechenden Lösungsmitteln korreliert.

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^3 \cdot ß$ (M)	$10^{-5}\ k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	2.86	4.89	1.91
C_6H_6	0.232	4.20	72.00	5.83	3.91
$CHCl_3$	0.356	1.70	12.57	3.18	2.35
CH_2Cl_2	0.420	0.95	15.15	6.27	1.88
Me_2CO	0.465	3.80	42.60	8.92	1.72
MeOH	0.477	14.30	24.90	13.30	2.10
MeCN	0.480	3.30	146.50	9.76	1.96

Tab.18.: Einfluß des Lösungsmittels auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitsdaten der Photooxygenierung von 130

Lösungsmittel	k_q^S/k_r	$10^{-7} \cdot k_q^S$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	28.22	1.38
$CHCl_3$	49.37	1.57
CH_2Cl_2	32.06	2.01

Tab.19.: Löschung von $^1O_2$ durch TPP bei der Photooxygenierung von 130 in chlorierten Lösungsmitteln

Lösungsmittel	10^{-5} k_r ($M^{-1}s^{-1}$)	10^{-5} k_q^A ($M^{-1}s^{-1}$)	10^{-5} k_1 ($M^{-1}s^{-1}$)	10^{-5} k_2 ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	4.89	4.45	4.74	0.15
C_6H_6	5.83	16.90	5.54	0.29
$CHCl_3$	3.18	4.29	2.92	0.25
CH_2Cl_2	6.27	5.52	5.58	0.69
Me_2CO	8.92	6.42	7.49	1.43
MeCN	13.30	14.60	10.80	2.53
MeOH	9.76	9.37	6.25	3.52

Tab.20.: Einfluß des Lösungsmittel auf die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung von 130
k_1=k([4+2] -Cycloaddition) ; k_2=k(En-Reaktion)

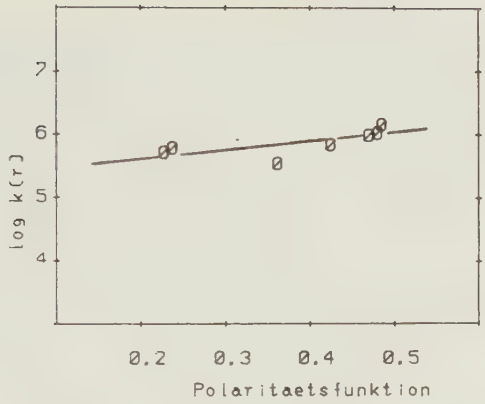


Abb.36.: Polaritätsabhängigkeit der Gesamtreaktions-geschwindigkeitskonstanten der $^1O_2$/1$\underline{\underline{3}}$0- Reaktion

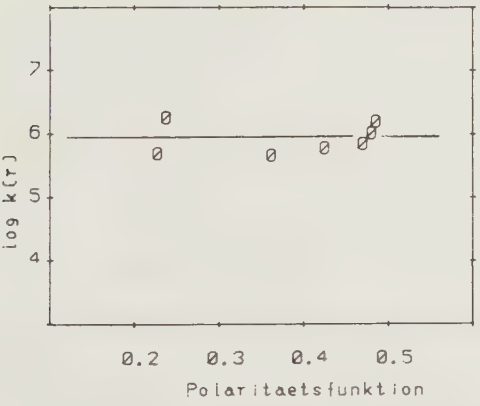


Abb.37.: Polaritätsabhängigkeit der Löschkonstanten k_q^A der $^1O_2$/1$\underline{\underline{3}}$0- Reaktion

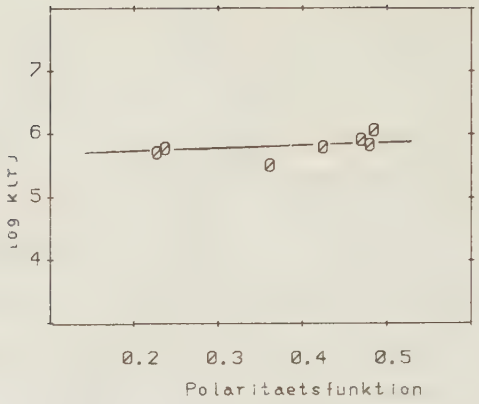


Abb.38.: Polaritätsabhängigkeit der [4+2]- Cycloaddition von $^1O_2$ mit 130

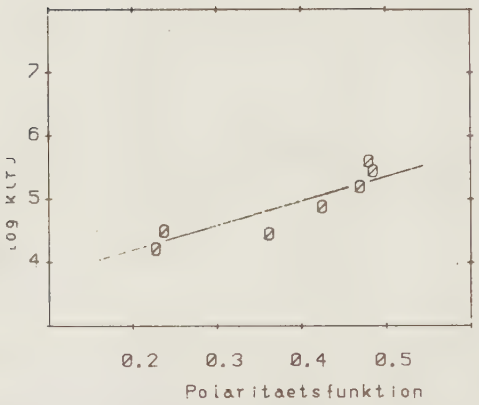


Abb.39.: Polaritätsabhängigkeit der En-Reaktion von $^1O_2$ mit 130

Die Gesamtreaktion von 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en mit Singulett-Sauerstoff (charakterisiert durch k_r) ist nur geringfügig solvensabhängig. Die physikalische Löschreaktion von $^1O_2$ durch 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en erscheint gänzlich lösungsmittelunabhängig. Die Betrachtung der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten führt zu einem anderen Ergebnis: Die [4+2]- Cycloadditionsreaktion mit 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en ist (analog zur Reaktion von 1,3-Cyclohexadien oder von Furan) solvensunabhängig. Die En-Reaktion jedoch spricht deutlich auf die Veränderung der Lösungsmittelpolarität an. Eine Erhöhung der Polarität führt zu einer Beschleunigung der En-Reaktion.

Reaktion von 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en	Steigung DK-Fkt./log k_r
Gesamtreaktion k_r	1.23
phys.Löschreaktion	0.21
[4+2]- Cycloaddition	0.83
En- Reaktion	4.27

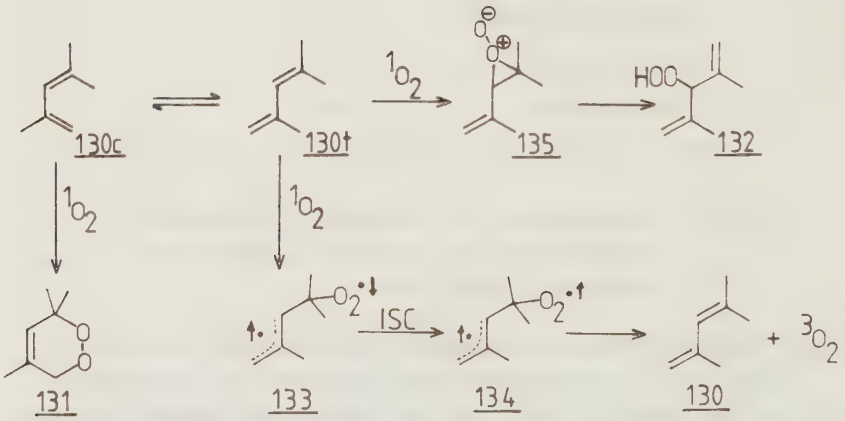
Tab.21.: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Photooxygenierung von 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en von der Lösungsmittelpolarität

Diese Tatsachen können folgendermaßen interpretiert werden:

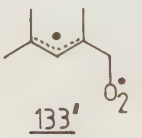
1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en liegt in Lösung in einem Gleichgewicht aus s-cis-1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en und s-trans-1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en vor. Die Lage dieses Gleichgewichts wird durch die Polarität des Lösungsmittels nur geringfügig beeinflußt. Aus der s-cis-Form heraus findet die [4+2]- Cycloaddition statt und zwar schneller als alle denkbaren Nebenreaktionen.

Mit der s-trans-Form reagiert $^1O_2$ zum Singulett-Diradikal 133, welches sich durch Inter-System-Croosing ins Triplett-Diradikal 134 umwandeln kann. 134 kann zu Triplett-Sauerstoff und 130 dissoziieren. Diese Reaktion sollte ebenfalls wenig vom Lösungsmittel beeinflußt werden. Die bestimmten k-Werte bestätigen diese Annahme.

Konkurrierend zur Bildung des Diradikals 133 wird das En-Produkt 132 gebildet. Diese Reaktion ist stark lösungsmittelabhängig. Die Annahme eines Perepoxid-ähnlichen Übergangszustandes oder einer Perepoxid-Zwischenstufe drängt sich hier auf. Besonders in Methanol ist die Bildung des En-Produktes begünstigt; möglicherweise stabilisieren Wasserstoffbrückenbindungen die Perepoxidstruktur 135.



Die Diradikale 133 und 134 stellen denkbare Zwischenstufen dar; auch das (thermodynamisch stabilere) Diradikal 133' kann zur Erklärung der Löschreaktion herangezogen werden.

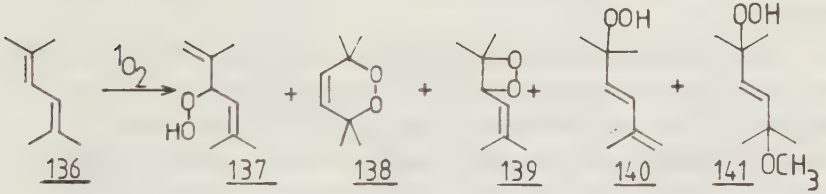


VI.7. Photooxygenierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien

Alle bekannten Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen können bei der Photooxygenierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 136 beobachtet werden:

(a) die En-Reaktion zum Allylhydroperoxid 137
(b) die [4+2] - Cycloaddition zum Endoperoxid 138
(c) die [2+2] - Cycloaddition zum Dioxetan 139
(d) die physikalische Löschung von $^1O_2$

Neben diesen Reaktionen tritt noch ein zusätzliches Produkt auf, das Allylhydroperoxid 140. 140 wird durch eine 'vinyloge En-Reaktion' gebildet, ein neuer Reaktionstyp von Singulett-Sauerstoff mit 1,3-Dienen. In Methanol als Lösungsmittel tritt zusätzlich noch das Methoxyhydroperoxid 141 auf.



136 137 138 139 140 141

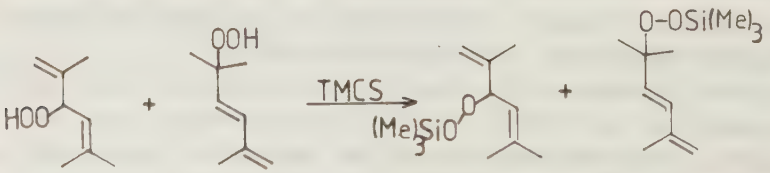
Zuerst sei die Isolierung der einzelnen Produkte beschrieben:

(a) das Allylhydroperoxid 137 wurde durch Photooxygenierung von 136 in Acetonitril/RB und nachfolgender Kurzwegdestillation bei 108°C/0.1 Torr als farbloses Öl isoliert. ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren sowie IR-Spektrum und CH-Analyse beweisen die Struktur von 137. Das Allylhydroperoxid ist bei Raumtemperatur einige Tage ohne Zersetzung haltbar.

(b) das Endoperoxid 138 fiel bei der Belichtung von 136 in Methanol/RB quantitativ als farbloser Feststoff aus, und konnte durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur zwei Singuletts bei 1.27 ppm (Methylgruppen) und 5.66 ppm (olef.-Protonen).

(c) das Dioxetan 139 wurde aus der methanolischen Belichtungslösung durch Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes bei $-15^{\circ}C/10^{-4}$ Torr als hellgelbe Flüssigkeit isoliert. 139 war in Substanz bei Raumtemperatur nicht stabil, in Lösung wandelte sich 139 innerhalb von ca. 14 Stunden quantitativ in Aceton und ß-Methylcrotonaldehyd um. Bei Raumtemperatur erscheinen beide Methylgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum als ein Singulett (1.52). Beim Abkühlen einer Lösung von 139 in $CDCl_3/CFCl_3$ verbreitert sich dieses Singulett, unter $0^{\circ}C$ erscheinen zwei getrennte Signale. Die Differenz der chemischen Verschiebung dieser zwei Singuletts nimmt mit abnehmender Probentemperatur kontinuierlich zu. Bei $-30^{\circ}C$ beträgt sie 5.4 Hz, bei $-70^{\circ}C$ beträgt sie 7.2 Hz (siehe Abb.40.). Die Gerüstschwingung des Dioxetanringes verlangsamt sich mit abnehmender Temperatur. Bei Raumtemperatur ist die Schwingungsfrequenz so hoch, daß beide Methylgruppen im Mittel gleiche chemische Umgebung haben und deshalb bei gleicher Feldstärke absorbieren.

(d) Das Allylhydroperoxid 140 konnte zusammen mit 137 aus der benzolischen Belichtungslösung durch Destillation bei $96^{\circ}C/0.15$ Torr als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum bestand das Destillationsgemisch aus einer 2:1 Mischung von 140 und 137. Eine Auftrennung durch fraktionierte Destillation konnte nicht erreicht werden. Auch die Silahydroperoxide 142 und 143, gewonnen durch Umsetzung des Hydroperoxidgemisches mit Trimethylchlorsilan und Pyridin in Pentan, konnten durch destillative Methoden nicht in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Durch Kapillarsäulengaschromatographie konnten 142 und 143 allerdings getrennt werden.



137 140 142 143

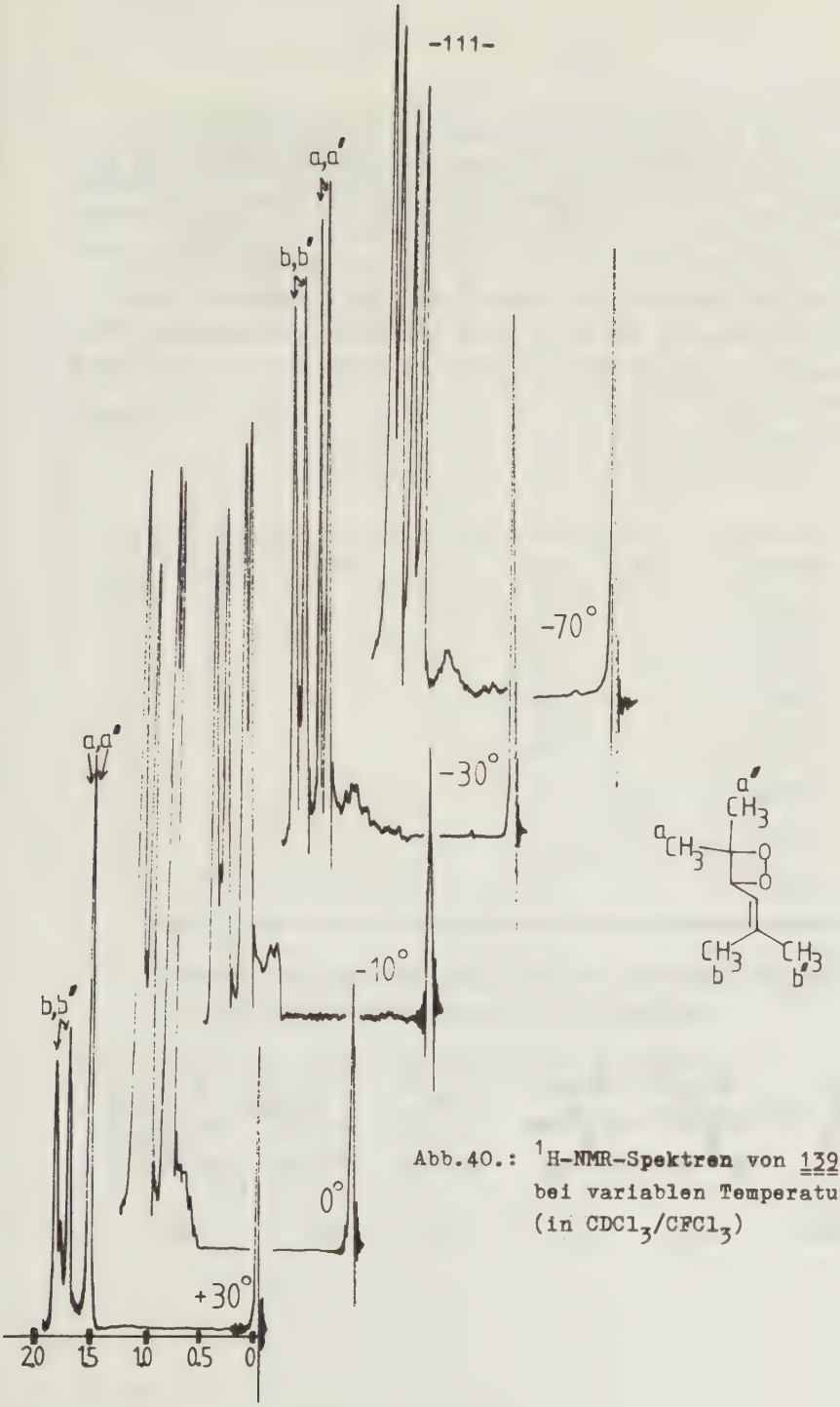
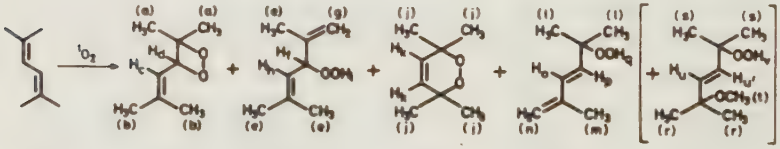


Abb.40.: ^{1}H-NMR-Spektren von 139 bei variablen Temperaturen (in $CDCl_3/CFCl_3$)

Um die Produktverhältnisse der Photooxygenierungsreaktionen von 136 in den verschiedenen Lösungsmitteln zu ermitteln, wurde die ^{1}H-NMR-Spektroskopie benutzt. Durch Integration der Methylsignale a-b/e/j/l-m/s-r bzw. der olefinischen Protonen c/g-h/k/o-p/u-u' der Primärprodukte konnten die verschiedenen Anteile an 137-141 bestimmt werden. Diese Methode wurde in jedem Lösungsmittel mehrmals durchgeführt, so daß der Gesamtfehler nicht mehr als absolut +/- 2% betragen dürfte.

Solvent	%139	%137	%138	%140	%141
CCl_4	7	26	23	43	0
C_6H_6	3	33	19	46	0
$CHCl_3$	1	63	6	30	0
CH_2Cl_2	3	64	4	29	0
$(CH_3)_2CO$	8	84	3	5	0
CH_3CN	3	89	4	4	0
CH_3OH	53	21	4	1	21

Tab.22.: Einfluß des Lösungsmittels auf das Produktverhältnis der Photooxygenierung von 136



136 139 137 138 140 141

Das Methanolyseprodukt 141 und das vinyloge-En-Produkt 140 sind Primärprodukte der $^1O_2$- Reaktion mit 136. Keines der anderen Produkte konnte in 141 oder 140 übergeführt werden, weder thermisch noch durch Zusatz eines anderen Lösungsmittels.

Die kinetische Analyse der 136-$^1O_2$- Reaktion ist in Tabelle 23 wiedergegeben:

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^2 \cdot \beta$ (M)	y	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$10^{-5} \cdot k_d^A$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	0.222	1.43	10.81	0.97	9.58
C_6H_6	0.232	23.80	10.74	1.75	17.00
$CHCl_3$	0.356	0.83	2.86	4.82(*)	8.96(*)
CH_2Cl_2	0.420	1.10	3.21	8.63	19.10
Me_2CO	0.465	5.12	2.44	7.42	10.60
MeCN	0.480	2.40	1.91	13.80	12.40
MeOH	0.477	5.94	1.45	24.10	10.60

Tab.23.: Einfluß des Lösungsmittel auf die Absolutkonstanten der Photooxygenierung von 136

(*) mit $k_d = 0.40 \cdot 10^4$ sec^{-1} (Lit.34) berechnet;

Aus den experimentell bestimmten Daten in Tabelle 22 und 23 konnten die partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2(für die [2+2]-Cycloaddition), k_3(für die En-Reaktion), k_4(für die [4+2]-Cycloaddition) und k_5(für die vinyloge En-Reaktion) berechnet werden (siehe Tab.24). In den Abbildungen 41-46 sind die Zusammenhänge zwischen Solvenspolarität und $k_{part.}$ dargestellt.

Lösungsmittel	$10^{-5} \cdot k_2$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$10^{-5} \cdot k_3$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$10^{-5} \cdot k_4$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$10^{-5} \cdot k_5$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	0.068	0.254	0.224	0.420
C_6H_6	0.053	0.580	0.333	0.801
$CHCl_3$	0.140	2.982	0.289	1.440
CH_2Cl_2	0.258	5.520	0.345	2.510
Me_2CO	0.594	6.232	0.223	0.371
MeCN	0.408	12.100	0.544	0.544
MeOH	12.770	5.060	0.964	0.241

Tab.24.: Solvensabhängigkeit der partiellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der 1,3,6/$^1O_2$-Reaktion

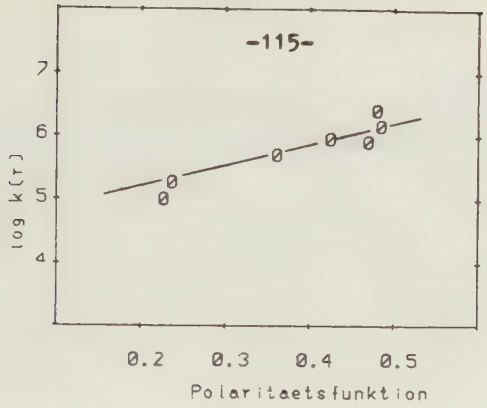


Abb.41.: Polaritätsabhängigkeit der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r

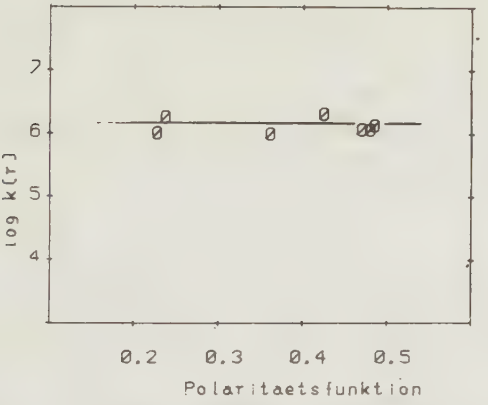


Abb.42.: Pol.-abhängigkeit der Löschkonstanten k_q^A

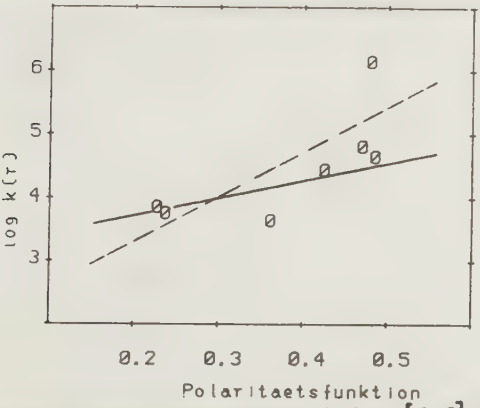


Abb.43.: Pol.-abhängigkeit der [2+2] - Cycloaddition(k_2)

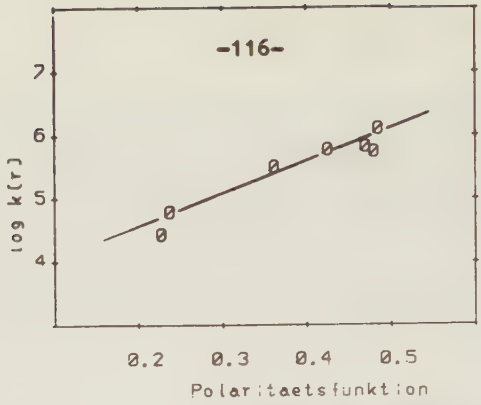


Abb.44.: Pol.-abhängigkeit der En-Reaktion (k_3)

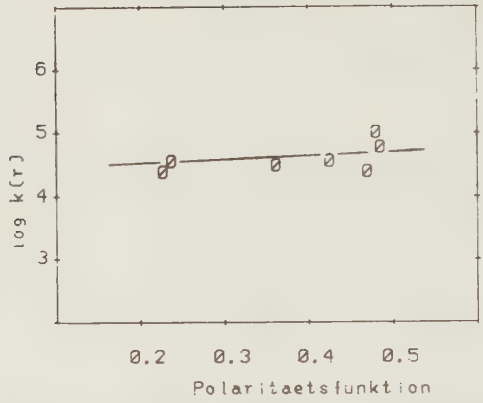


Abb.45.: Pol.-abhängigkeit der [4+2]-Cycloaddition (k_4)

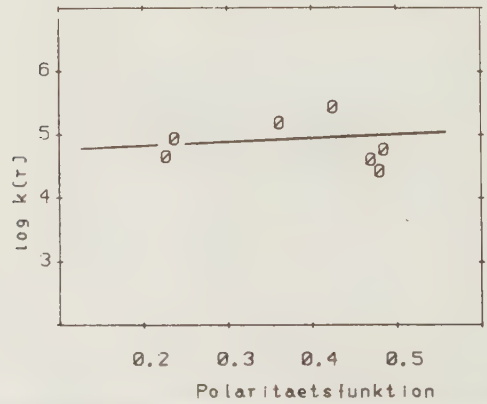


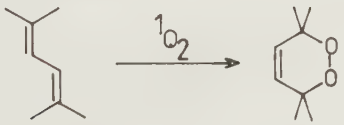
Abb.46.: Pol.-abhängigkeit der vinylogen En-Reaktion (k_5)

Im Folgenden soll nun der Versuch gemacht werden, diese Daten mit einem reaktionsmechanistischen Modell in Einklang zu bringen:

Die Reaktion von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit Singulett-Sauerstoff führt zu vier verschiedenen Produkten 137-140. Drei dieser Produkte, nämlich das Produkt der En-Reaktion 137, das Produkt der [4+2]-Cycloaddition 138 und das Produkt der [2+2]-Cycloaddition 139 sind bereits in der Literatur beschrieben.

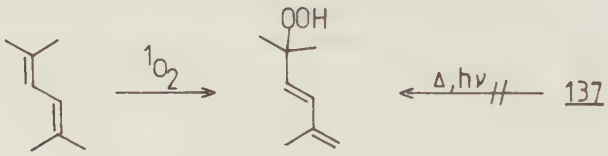
Hasty und Kearns (Lit.84) erkannten bereits die Solvensabhängigkeit des Produktverhältnisses 139/137 : in Methanol dominiert die [2+2]-Cycloaddition, in aprotischen Lösungsmitteln läuft sie nur noch gering ab. Die von Hasty und Kearns bestimmten 139/137 - Quotienten (2.6 in Methanol, 0.2 in Aceton, 0.1 in Methylenchlorid und 0.01 in Acetonitril) sowie die von Foote et al. (Lit.92,93) publizierten (2.4 in Methanol, 0.03 in Acetonitril) stimmen gut mit den von mir gefundenen überein (2.5 in Methanol, 0.1 in Aceton, 0.05 in Methylenchlorid und 0.03 in Acetonitril).

Das Produkt der [4+2]-Cycloaddition, das Endoperoxid 138 wird allerdings von Kearns nur in einer Fußnote erwähnt, Foote beschreibt seine Isolierung aus Methanol, erwähnt es sonst aber nicht. Richtig ist hingegen, daß die Bildung von 138 in polaren Lösungsmitteln nur in geringen Mengen stattfindet, in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 oder Benzol allerdings kann bis zu einem Viertel des Reaktionsgeschehens über den [4+2]- Weg ablaufen.



136 138

Zusätzlich zu den bekannten Produkten tritt noch ein neues Produkt auf, das Dien 140 , gebildet über eine 'vinyloge En-Reaktion'. Dieses Produkt wurde erstmals von japanischen Autoren beschrieben (Lit.94), Foote (Lit.93) konnte dieses Produkt aber nicht finden. Er schrieb die Bildung von 140 einer Sekundärreaktion zu. Diese Annahme wurde aber durch meine Versuche ausgeschlossen : 140 ist ein echtes Primärprodukt der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit 136 !.



136 140

Aus der kinetischen Analyse kann entnommen werden, daß in allen Lösungsmitteln die hauptsächliche Wechselwirkung zwischen $^1O_2$ und 136 in Form der physikalischen Löschung von $^1O_2$ durch 136 abläuft. Die chemische Reaktion zu den Produkten 137-140 stellt im Vergleich dazu nur eine Nebenreaktion dar.

Bei der Reaktion von Monoolefinen mit $^1O_2$ ist dagegen die chemische Reaktion immer um ein Wesentliches schneller als die physikalische Löschreaktion (siehe Kap.VII und VIII).

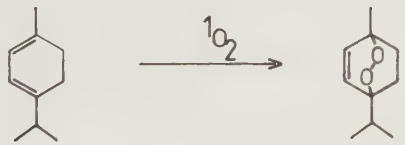
Jedoch konnte physikalische Löschung bei den Akzeptoren trans-trans-2,4-Hexadien (Kap.VI.5.1.), cis-trans-2,4-Hexadien (Kap.VI.5.2.) und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien(Kap.VI.6.) festgestellt werden.

117 120 130

Im Falle trans-trans-2,4-Hexadien und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien waren physikalische Löschreaktion und chemische Reaktion ungefähr gleich schnell. Im Falle cis-trans-2,4-Hexadien dominierte die physikalische Löschreaktion mit einem Faktor von 9 vor der chemischen Reaktion. Bei 136 beträgt dieser Faktor sogar bis zu 10 (in CCl_4).

Während aber im Falle des cis-trans-2,4-Hexadien zumindestens ein Teil dieser physikalischen Löschreaktion zu einer cis-trans-Isomerisierung führt, und so eine genaue Interpretation der Reaktionskonstanten unmöglich macht, kann eine cis-trans-Isomerisierung von 136 zu keiner Verfälschung der kinetischen Daten führen.

136 liegt bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht zwischen s-cis- und s-trans-Konformer vor. Nur die s-cis-Form kann an einer konzertierten [4+2]-Cycloaddition teilnehmen. Die zusätzlich zum trans-trans-2,4-Hexadien eingeführten Methylgruppen an der 2- und 5-Position verschieben das Gleichgewicht zwischen s-cis- und s-trans-konformerer Form stark auf die Seite des s-trans-Isomeren. Nimmt man α-Terpinen als ein Modell für die s-cis-Form von 136 (1,4-tetraalkylsubstituiertes 1,3-Dien), so sollte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der [4+2]-Cycloaddition an s-cis-136 in der gleichen Größenordnung sein wie die Addition von $^1O_2$ an 144. Mit k_r(144)= $5.7 \cdot 10^7$ l/Mol sec(MeOH) (eigene Messungen) und $k_{[4+2]}$(136)= $9.6 \cdot 10^4$ l/Mol sec errechnet sich die Konzentration an s-cis-isomerer Form zu 0.017% bei 13°C. Dieser Wert scheint sinnvoll, wie die Literaturwerte über cis-trans-Gleichgewichte analoger 1,3-Diene zeigen (Lit.95).



144 145

Aus den Informationen über die Geschwindigkeit der [4+2]-Cycloaddition mit 136 und s-cis-136 konnte ein $\Delta\Delta G^{\ddagger}$-Wert von 3.6 kcal/Mol errechnet werden. Dieser Schätzwert hat allerdings nur unter Annahme eines existierenden Curtin-Hammett-Systems Berechtigung.

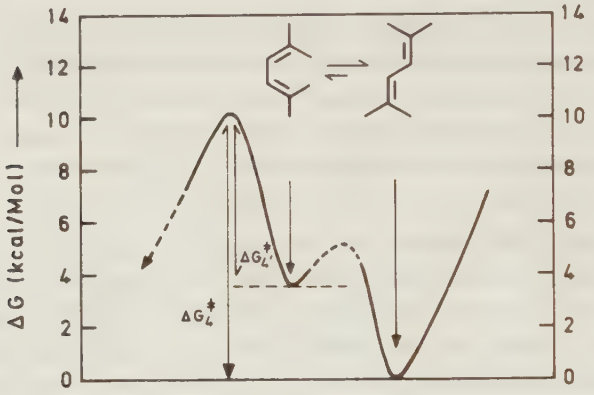


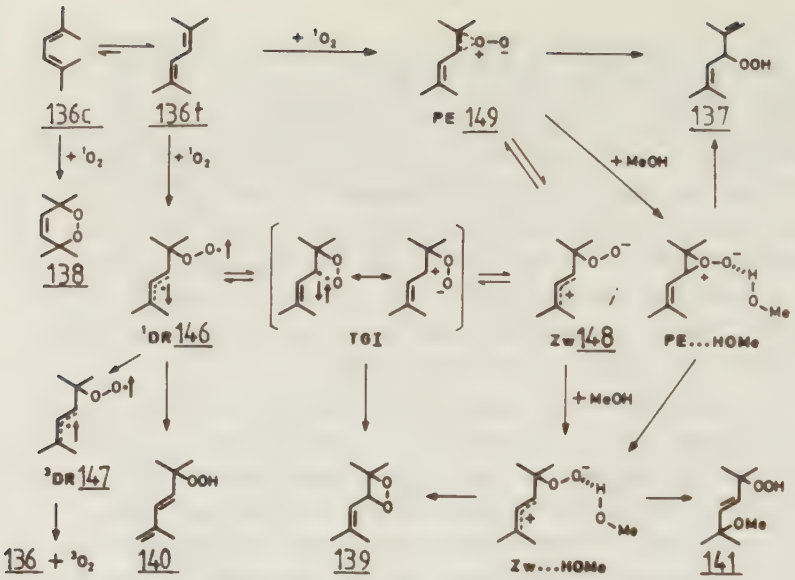
Abb.47.: Reaktionsprofil der Endoperoxid 138 - Bildung aus dem s-cis-Konformeren von 136

Da über 99.8% von 136 in der s-trans-Form vorliegt, können auch die anderen, langsameren Reaktionen wie die En-Reaktion, die [2+2]-Cycloaddition, die vinyloge En-Reaktion und die physikalische Löschung erfolgreich mit der Diels-Alder-Reaktion konkurrieren.

Wie bereits mit den Dienen 117 und 120 diskutiert, kann die Reaktion zwischen Singulett-Sauerstoff und 136 im ersten Schritt zu dem Singulett-Diradikal 146 führen. Von 146 kann ein Inter-System-Crossing zum Triplett-Difadikal 147 führen, welches in Triplett-Sauerstoff und 136 dissoziieren kann. Das Lösungsmittel beeinflußt diese Reaktionssequenz (Bildung des ^{1}DR und ISC zum ^{3}DR) nur wenig, deshalb sollte die physikalische Löschung mit solvensunabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ablaufen; die k_q^A - Werte bestätigen diese Annahme.

Die Wechselwirkung zwischen 136 und $^1O_2$ kann auch zu einem Resonanzhybrid zwischen Singulett-Diradikal 146 und Zwitterion 148 führen. Da die beiden Diradikal-Elektronen antiparalelle Spinorientierung zeigen, kann es zu einer Ausbildung eines 'tight-geometry-intermediates'kommen (Lit. 88,96). Ob dieser Zwischenstufe mehr diradikalischer oder mehr zwitterionischer Charakter zukommt wird sicherlich vom Lösungsmittel beeinflußt, wobei der zwitterionische Charakter mit steigender Lösungsmittelpolarität stärker zum Tragen kommen sollte. Da aber nur das Singulett-Diradikal 146 ein ISC eingehen kann, das Zwitterion 148 hingegen nicht (Lit.92), sollte beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln der Anteil an Produkten zunehmen, die von 148 aus gebildet werden können. Genau diese Beobachtung wird mit der zunehmenden Bildung des Dioxetans 139 in polaren Solventien gemacht.

Ein protisches polares Lösungsmittel wie Methanol sollte schließlich das Gleichgewicht zwischen 146 und 148 stark auf die Seite des Zwitterions verschieben, ein Effekt, der sich, wie der Sprung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dioxetan-Bildung beim Übergang von Acetonitril zu Methanol (Abb.43) zeigt, auch realisieren lies.



Das vinyloge En-Produkt 140 wiederum sollte aufgrund seiner lösungsmittelunabhängigen Bildungsgeschwindigkeiten ausgehend von Singulett-Diradikal aus gebildet werden.

Die Bildung des En-Produkts 137 zeigte vergleichbare Solvensabhängigkeit wie die des Dioxetans 139; ein Zwitterion 148 als Vorläufermolekül macht hier aber keinen Sinn, da aus diesem Molekül keine Wasserstoffabstraktion ablaufen kann.

Die geeignetste Zwischenstufe für die Bildung von 137 ist das Perepoxid 149. Das berechnete Dipolmoment des Übergangszustandes der En-Reaktion zwischen 136 und $^1O_2$ ist mit 5.90 D sehr gut mit dem an der [2+2]-Cycloaddition von $^1O_2$ mit Benzvalen (siehe Kap.VII.2.) bestimmten $\mu^{\ddagger}$ = 6.70 D vergleichbar. Letztere Reaktion könnte über einen perepoxidähnlichen Übergangszustand oder über eine Perepoxidzwischenstufe ablaufen.

Ob bei der En-Reaktion zwischen $^1O_2$ und 136 zwischen dem Produkt 137 und dem perepoxidähnlichen Übergangszustand ein Minimum auf der Energiehyperfläche existiert, kann durch diese Messungen natürlich nicht entschieden werden; daß zumindest die [2+2]-Cycloaddition von 136 mit $^1O_2$ zweistufig ablaufen muß, beweist das Auftreten des Methanoladdukts 141.

In Tabelle 25 sind die Steigungen der Korrelationsgeraden der Abbildungen 41-46 und die daraus berechneten Übergangszustands-Dipolmomente zusammengefasst:

k	z	μ^*(D)	
k_q^A	0.02 +/- 0.60	0.35	Löschreaktion
k_r	3.76 +/- 0.48	4.83	Gesamtreaktion
k_2	3.62 +/- 0.42	4.74	[2+2]-Cycloaddition
k_3	5.62 +/- 0.60	5.90	En-Reaktion
k_4	0.48 +/- 0.60	1.73	[4+2]-Cycloaddition
k_5	0.19 +/- 1.43	1.09	vinyloge En-Reaktion

Tab.25.: Steigungen z der Korrelationsgeraden (log k_r versus Solvenspolarität) und Dipolmomente der Übergangszustände der Photooxygenierungsreaktionen von 136.

In Abbildung 48 ist das Reaktionsprofil der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit dem s-trans-Konformeren von 136 wiedergegeben.

In aprotischen Lösungsmitteln ist der Anteil der über einen polaren Reaktionsweg gebildeten Produkte gleich $k_3/(k_q^A+k_2+k_3+k_4+k_5)$, in Methanol ist dieser Anteil gleich $(k_2+k_3+k_6)/(k_q^A+k_2+k_3+k_4+k_5+k_6)$. Der polare Weg wird in CCl_4 nur zu 2% beschritten, in Chloroform zu 22%, in Acetonitril zu 47% und in Methanol zu 65%. (in CH_2Cl_2:20%; in Benzol:3%; in Aceton:34%).

Daraus berechnen sich die freien Aktivierungsenthalpien wie folgt: $\Delta G^{\ddagger}$(unpolar) = 8.8 +/- 0.1 kcal/Mol unabhängig vom Lösungsmittel und

$\Delta G^{\ddagger}$(polar) = 11.0 kcal/Mol für CCl_4 , 8.8 kcal/Mol für Acetonitril und 8.4 kcal/Mol für Methanol

Der polare Perepoxid-ähnliche Übergangszustand (Zwischenstufe?) wird also durch den Lösungsmittelwechsel von CCl_4 nach Methanol um über 2.5 kcal/Mol abgesenkt.

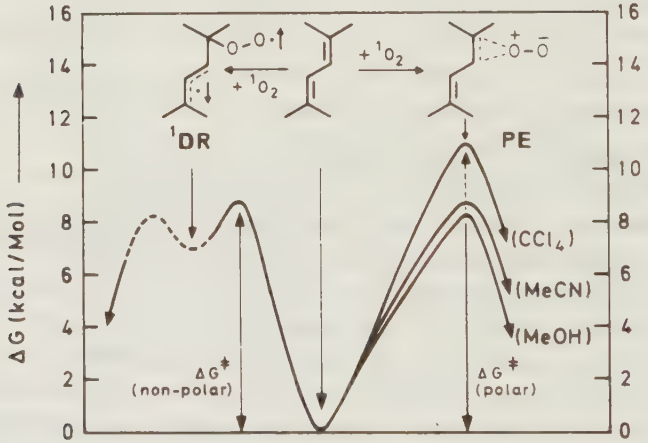


Abb.48.: Reaktionsprofil der $^1O_2$-Reaktion mit s-trans-136

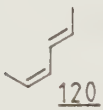
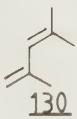
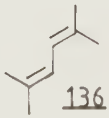
Fazit:

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen acyclischer Diene führen zu Vorraussagen des Reaktionsverhaltens von Verbindungen, die prinzipiell in der Lage sind, En-Reaktionen mit $^1O_2$ einzugehen:

(a) Wenn ein 1,3-Dien in einer s-cis-Konformation fixiert vorliegt, ist die Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion mit Singulett-Sauerstoff so schnell, daß andere Reaktionen (En-Reaktion, "physikalisches" Quenching) nicht konkurrieren können. Beispiele hierfür stellen die untersuchten Furane, 2,5-Dimethylthiophen 78 (für letztere Verbindung kann über das "physikalische" Quenching nichts ausgesagt werden, da hier keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt wurden), 1,3-Cyclohexadien 94 und α-Terpinen 144 dar.

(b) Wenn weder ein stabilisiertes Zwitterion, noch ein stabilisiertes Diradikal gebildet werden kann, dominiert die En-Reaktion und der Prozess des "physikalischen" Quenching wird unmessbar klein. Beispiele hierfür finden sich in den Photooxygenierungen vieler trisubstituierter Monolefine. (siehe Kap.VIII.4.)

(c) Wenn ein stabilisiertes Diradikal, aber kein stabilisiertes Zwitterion ausgebildet werden kann, wird das "physikalische" Quenching zum wichtigsten Prozess. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieses Prozesses sind offensichtlich mit der Stabilität des ausgebildeten Diradikals korrelierbar:

Verbindung:	117	 120	 130	 136
k_q^A (in CCl_4) (l/Mol sec)	$6.5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^5$	$9.8 \cdot 10^5$

(d) Wenn sich ein stabilisiertes Zwitterion, aber kein Diradikal ausbilden kann, so konkurrieren En-Reaktion und [2+2]-Cycloaddition. Die [2+2]-Cycloaddition kann in sehr polaren Lösungsmitteln der En-Reaktion den Rang ablaufen. Ein Beispiel hierfür ist die Photooxygenierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 136 in polaren Lösungsmitteln.

(e) Die vinyloge En-Reaktion ist nur in besonderen Fällen möglich: Um die Konkurrenz mit der [4+2]- und der En-Reaktion zu bestehen, muß die Verbindung zum überwiegenden Teil in der s-trans-Konfiguration vorliegen und die Reaktion in möglichst unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

VI.8. Die kinetische Analyse von Singulett-Sauerstoff-[4+2]-Cycloadditionen als Methode zur Bestimmung von Singulett-Sauerstoff-Lebensdauern

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene Abhängigkeit der [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff mit cyclischen und acyclischen 1,3-Dienen vom Lösungsmittel kann nun auch zur Bestimmung von $^1O_2$-Lebensdauern benützt werden. Geht man von einem Satz literaturbekannter Werte für die Lebensdauer von $^1O_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln aus, so sollte der k_d-Wert in einem noch nicht untersuchten Lösungsmittel über die Korrelationsfaktoren der Abhängigkeiten Solvenspolarität/ß-Werte der [4+2]-Cycloaddition ermittelt werden können.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Cycloaddition von $^1O_2$ an 1,3-Cyclohexadien untersucht, und zwar ausführlich in $CHCl_3$ und in $CDCl_3$. In $CHCl_3$ wurde der ß-Wert zu $4.30 \cdot 10^{-3}$ M bestimmt (siehe Kap.VI.2.).
Die Korrelation der sensibilisatorkonzentrationsabhängigen s-Werte (Tab.26) ergibt für die Reaktion von 1,3-Cyclohexadien in $CDCl_3$ einen ß-Wert von $0.78 \cdot 10^{-3}$ M.

Das Verhältnis dieser beiden ß-Werte muß unter der Annahme identischer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Solvenspolaritäten dem Verhältnis der k_d-Werte für deuteriertes und nichtdeuteriertes Chloroform entsprechen, da:

$$ß(CHCl_3) = k_d(CHCl_3) \,/\, k_r(1,3\text{-Cyclohexadien}) \text{ und}$$
$$ß(CDCl_3) = k_d(CDCl_3) \,/\, k_r(1,3\text{-Cyclohexadien})$$

Daraus ergibt sich: $$\frac{ß(CHCl_3)}{ß(CDCl_3)} = \frac{k_d(CHCl_3)}{k_d(CDCl_3)}$$

TPP (M)	10^3 s (M)	y	10^3 $\bar{s}$ (M)
$2.15 \cdot 10^{-4}$	1.726	1.05	1.665
	1.604	1.17	
$4.59 \cdot 10^{-4}$	2.617	0.89	2.712
	2.807	1.00	
$7.21 \cdot 10^{-4}$	3.591	1.03	3.521
	3.421	0.86	
$1.03 \cdot 10^{-3}$	5.230	1.12	5.030
	4.830	1.04	

Tab.26.: Farbstoffkonzentrationsabhängige s-Werte (siehe III.3.) der Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit $^1O_2$ in $CDCl_3$

Der Quotient $\beta(CHCl_3)/\beta(CDCl_3)$ wurde zu 5.6 bestimmt, daraus errechnet sich unter der Annahme der Lebensdauer von $^1O_2$ in $CHCl_3$ von 60 Mikrosekunden (Lit.41) eine Lebensdauer von $^1O_2$ in $CDCl_3$ von 336 µsec.

Die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff nimmt also beim Übergang vom nichtdeuterierten Lösungsmittel in ein deuteriertes Lösungsmittel stark zu. Dieses Ergebnis, und der bestimmte Quotient der Lebensdauern von $^1O_2$ in $CHCl_3$/$CDCl_3$ decken sich ausgezeichnet mit den Literaturdaten:

	Lit.41	Lit.37	Lit.40	eigene Arbeit
$\tau_{^1O_2}(CHCl_3)$	60	265	250	-
$\tau_{^1O_2}(CDCl_3)$	360	640	840	-
Q	0.20	0.41	0.29	0.18

Tab.27.: Experimentelle Bestätigung der Literatur-Q-Werte

VII. Untersuchungen zum Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff

VII.1. Einleitung und Literatur

Die [2+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen findet überwiegend mit aktivierten Doppelbindungssystemen wie Enolethern, Enaminen oder Thioenolethern statt. Außerdem können sterisch gehinderte Olefine und solche mit gespannten CC-Doppelbindungen in diesem Prozess teilnehmen (Lit.97). Bekannt sind auch Reaktionen mit kumulierten Doppelbindungen wie mit Allenen, Ketenen, Sulphinen und Thioketenen(Lit.98,99).

Der Mechanismus dieser Reaktion (soweit man überhaupt von einem für alle Akzeptoren zutreffenden Mechanismus sprechen kann) ist immer noch stark umstritten. Orbitalsymmetrische Betrachtungen lassen einen $[{}_{\pi}2_s + {}_{\pi}2_s]$- Prozess als symmetrieverboten erscheinen. Mehrere alternative Mechanismen werden diskutiert:

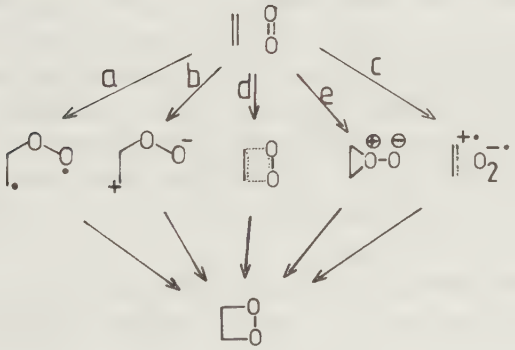


Abb.49.: Diskutierte Mechanismen für die [2+2]- Cycloaddition mit $^1O_2$

(a) 1,4-Diradikale als Zwischenstufe:
In diesem Fall sollte man Isomerisierungen auf der Zwischenstufe erwarten. Die Arbeiten von Bartlett und Schaap (Lit.100) zeigten jedoch, daß die Addition von $^1O_2$ an cis- und trans-Diethoxyethylen stereospezifisch zu cis- und trans-substituierten Dioxetanen unter stereospezifischer Addition des Elektrophils führt. Außerdem hat die Zugabe von Radikalfängern keinen hemmenden Einfluß auf die [2+2]-Cycloaddition (Lit.101). Der Weg über Diradikale scheint also zumindest unwahrscheinlich.

(b) 1,4-Zwitterionen als Zwischenstufe:
Die Bildung der Dioxetane über 1,4-Zwitterionen wird intensiv diskutiert. Dieser dipolare Mechanismus wurde für elektrophile Teilchen, die mit elektronenreichen Olefinen zu [2+2]-Addukten reagieren können an einer Vielzahl von Beispielen postuliert (Lit.102-107). In einigen Reaktionen konnten die dipolaren Zwischenstufen auch durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden (Lit.108). Auch für Singulett-Sauerstoff-Reaktionen wurden diese Zwischenstufen als energetisch möglich berechnet (Lit.79).

(c) Charge-Transfer-Zwischenstufe:
Der orbitalsymmetrisch verbotene $[{}_\pi 2_s + {}_\pi 2_s]$-Weg ist erlaubt, wenn ein Elektronen-Transfer vom Olefin auf das elektrophile Teilchen stattfinden kann. Elektronenreiche Olefine mit niedrigen Ionisierungspotential können theoretisch via Elektronen-Transfer-Reaktion Radikalkationen und Hyperoxid bilden. Diese Teilchen rekombinieren dann in einem zweiten Schritt zum Dioxetan (Lit.101).

(d) Konzertierter Prozess:
Der konzertierte orbitalsymmetrisch erlaubte $[{}_\pi 2_s + {}_\pi 2_a]$-Prozess wird von Bartlett und anderen Autoren diskutiert. (Lit.109-114)

(e) Perepoxid-Zwischenstufe:
MINDO/3 - Rechnungen von Dewar und Thiel (Lit.79) favorisieren den Weg über das Perepoxid für die [2+2]-Cycloaddition von $^1O_2$ mit 'normalen', nicht mit elektronenschiebenden Substituenten aktivierten Olefinen. Für Enolether und Enamine wurden 1,4-zwitterionische Zwischenstufen als günstiger berechnet.

Der Lösungsmitteleinfluß auf die [2+2]- Cycloaddition mit $^1O_2$ wurde an einigen Beispielen untersucht. So stellten Bartlett und Mitarbeiter fest, daß der Lösungsmitteleinfluß auf alle drei Arten von Singulett-Sauerstoff-Cycloadditionen ähnlich klein ist. Eine Erklärung dafür war die Annahme eines frühen, eduktähnlichen und deshalb nur wenig polaren Übergangszustandes. Für Enolether, die sowohl En-Reaktionen als auch [2+2]-Cycloadditionen eingehen können, wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung um den Faktor 50 (für 2,3-Dihydropyran) beim Wechsel des Lösungsmittels von Benzol zu Acetonitril für die [2+2]-Cycloaddition festgestellt (Lit.115). Jefford et al. bestmmten für die [2+2]-Cycloaddition von $^1O_2$ an 1,1-di-tert.-Butyl-2-methoxyethylen einen Faktor von nur 4 beim Wechsel des Lösungsmittels von Benzol zu Methanol (Lit.116).

Die Dimerisierung von Dimethylketen, als $[{}_\pi2_s+{}_\pi2_a]$-Prozess klassifiziert, wurde von Huisgen (Lit.117) untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt hier beim Wechsel von CCl_4 nach Methanol um den Faktor 30 zu. Interpretiert wurde dieser Wert als Charakteristikum einer Reaktion, die zwar konzertiert, aber asynchron unter Auftreten von Partialladungen abläuft.

VII.2. Photooxygenierung von Benzvalen

Die Photooxygenierung von Benzvalen wurde von Christl et al. (Lit.118) unter synthetischen Gesichtspunkten untersucht. Das Primärprodukt der $^1O_2$-Reaktion mit Benzvalen 150, das Dioxetan 151, wurde allerdings hierbei nicht isoliert.

Durch Photooxygenierung von 150 in Methylenchlorid (TPP), Abziehen des Lösungsmittels bei -60°C bis -40°C/10^{-4} Torr und nachfolgender Kurzwegdestillation bei -20°C/10^{-4} konnte 151 von mir in Substanz isoliert werden. 151 ist unter -40°C fest, wird bei ca. -30°C flüssig und zersetzt sich in Substanz bei Temperaturen über ca. -10°C heftig. Kleine Mengen von 151 können kurzzeitig bei Raumtemperatur gehalten werden, Spuren von Verunreinigen können aber die stark exotherme Zerfallsreaktion einleiten.

Es war jedoch in allen Lösungsmitteln möglich, durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie festzustellen, daß nach Beendigung der Belichtung ausschließlich 151 vorliegt, so daß die Bestimmung der kinetischen Daten nicht durch Sekundärreaktionen verfälscht wurde.

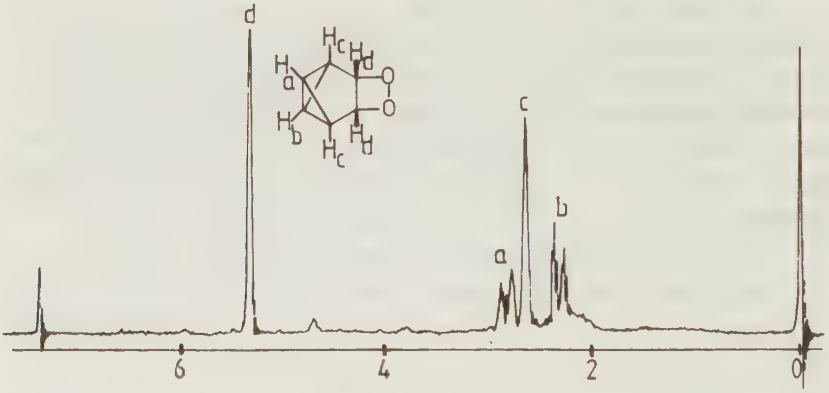


Abb.50.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 151 in $CDCl_3/CFCl_3$ bei -60°C

Besonders charakteristisch für die Struktur von 151 ist das ^{1}H-NMR-Signal für die Dioxetan-Ring-Protonen bei 5.23 ppm. Dieses Signal verschwindet nach einiger Zeit bei Raumtemperatur, dafür tritt ein Dublett bei 9.47 ppm für die Aldehydprotonen des Dialdehyds 152 auf. Direkt nach Abbruch der Photooxygenierung ist noch kein Aldehydsignal zu beobachten. Die Halbwertszeit der Umwandlung 151→152 beträgt bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ ca. 4 Stunden.

Die Reaktion von 150 mit $^1O_2$ zeigt eine für Singulett-Sauerstoff-Reaktionen bemerkenswert große Lösungsmittelabhängigkeit : Benzvalen 150 reagiert in Methanol 320 mal schneller zum Dioxetan 151 als in CCl_4.

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4}\cdot k_d$	$10^3\cdot\beta$ (M)	y	$10^{-6}\cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	0.222	0.14	59.07	1.32	0.0237
C_6H_6	0.232	4.20	1074.12	1.39	0.0391
$CHCl_3$	0.356	1.70	20.22	0.93	0.8407
CH_2Cl_2	0.420	0.95	4.87	1.42	1.9507
Me_2CO	0.465	3.80	7.23	1.17	5.2558
MeOH	0.477	14.30	18.84	0.96	7.5902
MeCN	0.480	3.30	3.96	1.09	8.3333

Tab.28.: Abhängigkeit der Benzvalen/$^1O_2$ - Reaktion von der Lösungsmittelpolarität

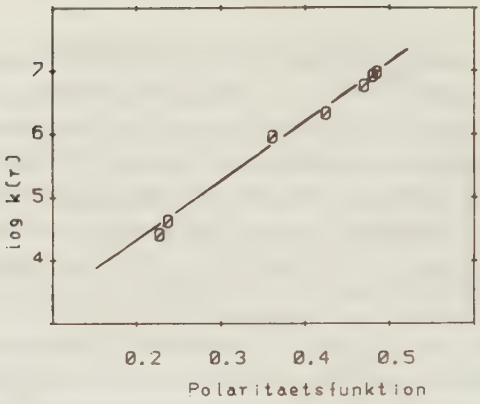


Abb.51.: Solvensabhängigkeit der Benzvalen/$^1O_2$ -Reaktion

Lösungsmittel	k_q^S / k_r	$10^7 \cdot k_q^S$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CCl_4	683.50	1.62
$CHCl_3$	28.42	2.39
CH_2Cl_2	9.84	1.92

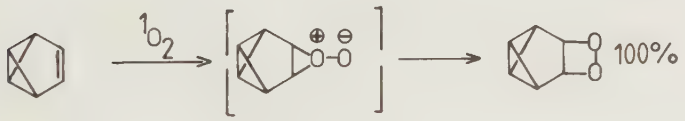
Tab.29.: Sensibilisator-(TPP)-Löschkonstanten bei der Reaktion zwischen Benzvalen 150 und $^1O_2$

Die Sensibilisatorlöschkonstanten k_q^S liesen sich durch die große Solvensabhängigkeit der Benzvalen-Photooxygenierung nicht beeindrucken. Sie bewegten sich in der gleichen Größenordnung wie bei der [4+2]- Cycloaddition mit 1,3-Cyclohexadien (Kap. VI.2.) oder bei den untersuchten En-Reaktionen (Kap.VIII.); d.h. sie sind unabhängig vom verwendeten Akzeptor.

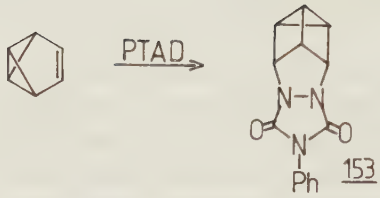
Die Ladungstrennung im Übergangszustand der Reaktion zwischen $^1O_2$ und 150 ist erheblich: mit μ(150) = 0.38 D (nach Lit.119) resultiert ein Dipolmoment des Übergangszustandes zu 6.70 D.

Benzvalen 150 reagiert mit vielen Elektrophilen unter Öffnung einer der Bicyclobutanbindungen zu Prismanoder Dihydrosemibullvalenderivaten (Lit.120). Für diese Reaktionen werden zwitterionische Zwischenstufen angenommen. Umsetzung von 150 mit N-Phenyltriazolindion führt zum Prismanderivat 153, die Reaktion mit Tetracyanoethylen führt unter anderem zum Dihydrosemibullvalenderivat 154. Nur bei der Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat und Keten mit 150 resultiert ein [2+2]-Cycloaddukt; im Falle des Chlorsulfonylisocyanat als Nebenprodukt (155), im Falle des Ketens als Hauptprodukt (156). Die Photooxygenierung von Benzvalen zeichnet sich deshalb durch die Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufs aus; zwitterionische, zur Umlagerung befähigte Zwischenstufen sind deshalb auszuschließen.

Die Annahme einer Perepoxid-Zwischenstufe wird diesen Tatsachen deshalb am besten gerecht. Die Reaktion des Perepoxids 157 zum Dioxetan 151 verläuft anscheinend so schnell, daß andere Umlagerungsreaktionen nicht auftreten können.

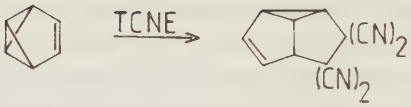


150 157 151



Hauptprodukt

153

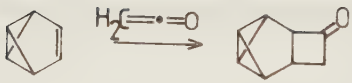


21%

154

16%

155

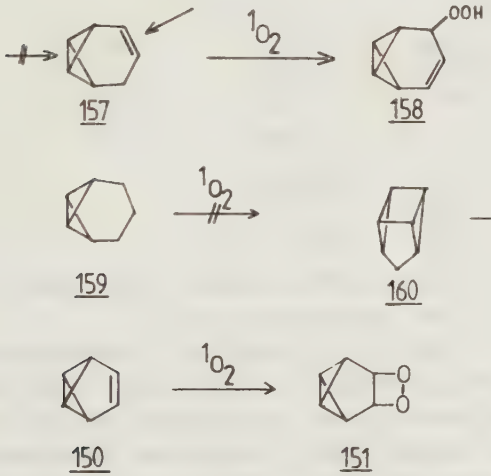


Hauptprodukt

156

Fußnote:

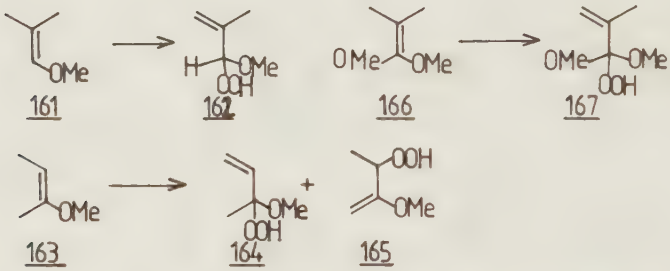
Es ist bekannt, daß viele Verbindungen mit Bicyclobutan- oder Bicyclopentangerüst unter Öffnung der zentralen oder einer der Seiten-CC-Einfachbindungen mit Elektrophilen reagieren können. So reagiert zum Beispiel Quadricyclan 160 mit Dienophilen bereitwillig im Sinne einer [4+2]- Cycloaddition (Lit.121), Homo-Benzvalen 157 wird an der zentralen CC-Einfachbindung angegriffen (Lit.122).
Photooxygenierungsversuche an Benzvalen 150, Homobenzvalen 157, Quadricyclan 160 und Tricyclo-[4.1.0.0.^{2,7}]-heptan 159 zeigten, daß der Angriff von Singulett-Sauerstoff an die CC-Einfachbindung des Bicyclobutan- oder Bicyclopentangerüst nicht stattfindet. An Benzvalen addiert $^1O_2$ ausschließlich zum [2+2]-Addukt 151, an Homobenzvalen 157 ausschließlich zum En-Produkt 158. Quadricyclan 160 und Dihydro-Homobenzvalen 159 erwiesen sich als absolut unreaktiv, selbst in sehr hohen Konzentrationen.



VII.3. Acyclische Enolether und Ketenacetale : Modellverbindungen für die Konkurrenz zwischen En- Reaktion und [2+2]- Cycloaddition ?

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen über die Konkurrenz von En-Reaktion und [2+2]- Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an cyclische Enolether wie Dihydrofuran oder Dihydro pyran (Lit.115). Es erschien deshalb reizvoll, auch acyclische Enolether unter diesem Aspekt zu untersuchen.

Folgende Verbindungen wurden eingesetzt: 1-Methoxy-2-methyl-2-propen 161, E-2-Methoxy-2-buten 163 , Dimethylketendimethylacetal 166 und Diethylketenacetal 168. Die ersten drei Verbindungen reagierten aber in allen untersuchten Lösungsmitteln nur zu den En-Produkten 162,164 bzw.165 und 167.



161 162 166 167

163 164 165

Warum tritt aber in diesen Fällen keine Konkurrenz zwischen [2+2]-Addition und En-Reaktion auf ?
Das Diethylketenacetal reagiert in unpolaren Lösungsmitteln extrem langsam ($k_r < 10^4$ l/Mol sec). In Acetonitril, wo durch Photooxygenierung und nachfolgende Kurzwegdestillation das Dioxetan 169 isoliert werden konnte, wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $6 \cdot 10^5$ l/Mol sec bestimmt. Die En-Reaktionen der oben aufgeführten Olefine waren wesentlich schneller ($k_r > 5 \cdot 10^6$ l/Mol sec in CCl_4 ; in Methanol sogar bis zu 10^7 l/Molsec).

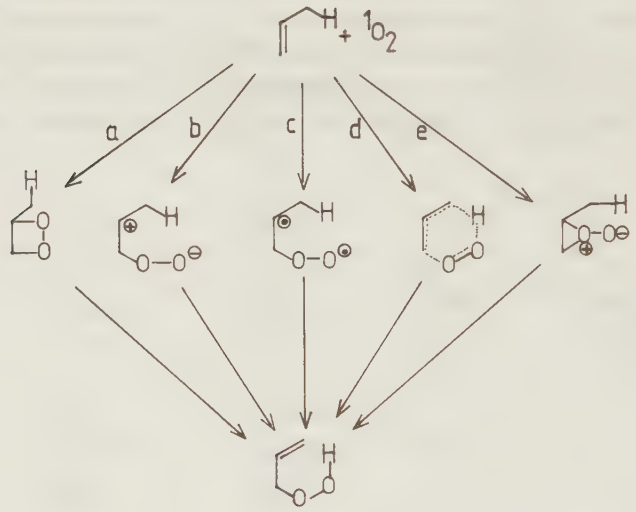
Die En-Reaktion von $^1O_2$ mit den Olefinen 161, 163 und 166 erwies sich also in allen Fällen als wesentlich schneller als die [2+2]-Cycloaddition. Unter den analytischen Bedingungen sollten noch 2-3% [2+2]-Cycloadditionsprodukt nachweisbar sein; da dies nicht der Fall war, sollte also k_{en} mindestens 50 mal größer als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante der [2+2]-Cycloaddition sein.

168 169

VIII. Untersuchungen zum Mechanismus der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff

VIII.1. Einleitung und Literatur

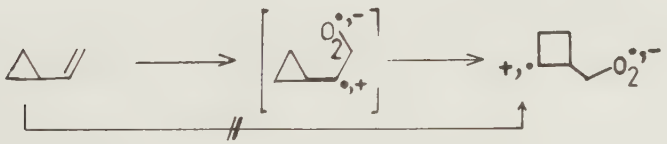
Mehrere Mechanismen und Zwischenstufen werden für die Bildung von Allylhydroperoxiden aus Monoolefinen und Singulett-Sauerstoff diskutiert, welche unter obligatorischer Doppelbindungsverschiebung verläuft.



Nur ein Mechanismus konnte bis heute endgültig ausgeschlossen werden : die En-Reaktion über eine Dioxetan-Zwischenstufe. Es konnte gezeigt werden (Lit.123), daß Dioxetane in allen bekannten Fällen nur zu Carbonylverbindungen zerfallen, nicht aber zu Allylhydroperoxiden umlagern (Fall a).

Zwei weitere Typen von Zwischenstufen werden ebenfalls nicht mehr sehr intensiv diskutiert: die Reaktion über Zwitterionen (b) und die Reaktion über Diradikale (c).
(b) gegen Zwitterionen als Zwischenstufen bei der En-Reaktion sprechen folgende Tatsachen: Der Lösungsmitteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering und das Fehlen von Markovnikov-Effekten auf die Produktverteilung läßt das Auftreten lokalisierter Ladungen im produktbestimmenden sowie im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand und den eventuell darauf folgenden Zwischenstufen als unwahrscheinlich erscheinen (Lit.5,152).

(c) gegen diradikalische Zwischenstufen sprechen folgende Beobachtungen: Radikalfänger beeinflußen die En-Reaktion nicht, ein Verlust der optischen Aktivität oder Isomerisierung während der Photooxygenierung ist nicht zu beobachten (Lit.125) und es gibt keine Korrelation zwischen relativen Oxygenierungsgeschwindigkeiten und analogen Radikalreaktionen.
Besonders überzeugend sind Versuche von Rousseau et al. (Lit.126) der zeigen konnte, daß bei der Photooxygenierung von Vinylcyclopropanen keine Ringöffnung zu Cyclobutanen auftritt, eine bekannte Reaktion von Cyclopropylmethylradikalen.



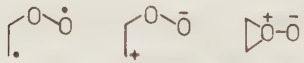
Ab-initio GVB-CI-Rechnungen von Harding und Goddard (Lit.127) ergaben zwar, daß 1,4-Peroxydiradikale die einzigen Zwischenstufen darstellen sollten, die in der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff auftreten können. Diese Rechnungen wurden jedoch von Dewar (Lit.128) wegen der Überbetonung diradikalischer Strukturen im Basissatz kritisiert.

MINDO/3(UM 3) und STO-3G(U3G) - Rechnungen von Yamaguchi und Mitarbeitern (Lit.129) an substituierten 1,4-Peroxyradikalen ergaben, daß Photooxygenierungsreaktionen über solche Zwischenstufen nichtstereospezifisch und signifikant regioselektiv ablaufen sollten. Die besonders ausführlichen Experimente von Stephenson (Lit.130) zeigten aber gerade, daß En-Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff hohe Stereoselektivität und geringe Regioselektivität aufweisen, argumentierten also überzeugend gegen die Existenz diradikalischer Zwischenstufen.

Es bleiben die mechanistischen Ansätze (d) und (e) : die konzertierte En-Reaktion und die En-Reaktion über eine Perepoxid-Zwischenstufe. Diese beiden Mechanismen können nicht getrennt diskutiert werden, da viele Argumente für den einen wie für den anderen Mechanismus sprechen können.

(1) Lösungsmitteleinfluß

Für einen Perepoxid-Mechanismus kann ein deutlicher Lösungsmitteleinfluß auf den geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand erwartet werden. Die berechneten Dipolmomente für eine Perepoxidzwischenstufe, eine zwitterionische und eine diradikalische Zwischenstufe sind von Dewar (Lit.128) zu 5.6 D, 12.5 D und 2.3 D bestimmt worden.



2.3D 12.5D 5.6D

Diese Erwartung basiert allerdings darauf, daß der Übergangszustand eine ähnliche Polarität wie die Zwischenstufe besitzt. Dies muß aber nicht unbedingt der Fall sein. Ein früher Übergangszustand mit eduktähnlicher Struktur und Polarität läßt nur geringe Ladungstrennung erwarten (ca. 0.36 Ladungseinheiten auf dem exocyclischen Sauerstoffatom des Perepoxids - nach Lit. 128), deshalb sollte der Lösungsmitteleinfluß auf den Übergangszustand in diesem Falle auch nicht ausgeprägt sein.

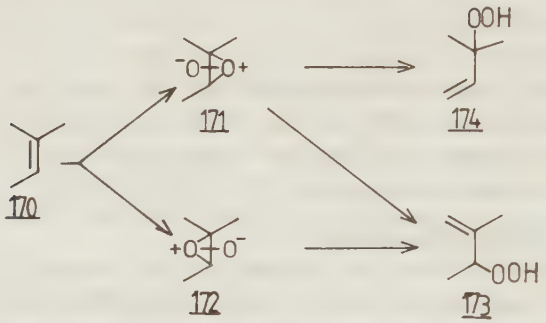
Die Arbeiten von Paur (Lit.131) behandeln die Photooxygenierung von substituierten α,α'-Dimethylstilbenen. Der hier bestimmte Lösungsmitteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur sehr gering. Über fehlende Solvenseinflüße auf verschiedene dipolare Cycloadditionsreaktionen wird in der Literatur berichtet (Lit.132).

(2) Substituenteneinfluß

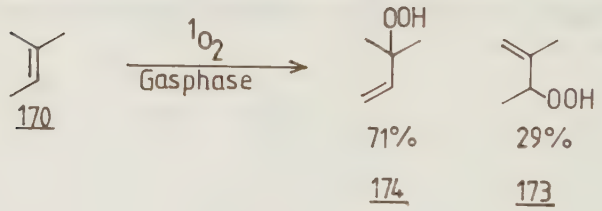
Die Richtung der Öffnung des Perepoxidringes sollte durch Substituenten beeinflußt werden können. MINDO/3 - Rechnungen ergaben allerdings (Lit.129), daß im Übergangszustand der Perepoxid-Öffnungsreaktion die C-H- und C-O-Bindungen noch sehr stark ausgeprägt sind, während die neue O-H-Bindung noch sehr schwach ist. Da der Übergangszustand nach diesen Rechnungen noch eine hohe Eduktähnlichkeit aufweist, sollte ein ausgeprägter Lösungsmitteleinfluß auf die Produktverteilung nicht erwartet werden. Allerdings sollte ein substituentenabhängiger, lösungsmittelunabhängiger Einfluß auf die Art der Perepoxidringöffnung erwartet werden können. Die Arbeiten von Paur (Lit.131) zeigen wiederum, daß auch dies nicht der Fall ist.

(3) Regioselektivität

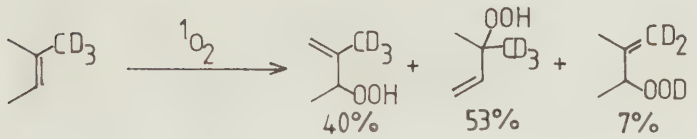
Sollte die Singulett-Sauerstoff-Addition an 2-Methyl-2-buten 170 über ein cis-Perepoxid 171 sowie über ein trans-Perepoxid 172 ablaufen, so sollte aus statistischen Gründen ein Produktverhältnis von 75:25 von sekundären Hydroperoxid 173 zu tertiären Hydroperoxid 174 erwartet werden. Aus sterischen Gründen sollte sogar bevorzugt das trans-Perepoxid 172 gebildet werden und somit auch mehr sekundäres Hydroperoxid 173 entstehen.



Experimentell wurde jedoch festgestellt (Lit.130), daß tertiäres und sekundäres Allylhydroperoxid bei Raumtemperatur in Lösung annähernd gleich schnell gebildet werden.
In der Gasphase läuft, wie Gleason et al. (Lit.133) feststellten, diese En-Reaktion sogar zu 71% in die Richtung des tertiären Allylhydroperoxids 174.



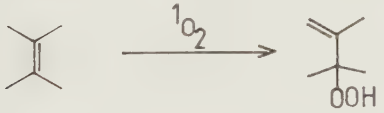
Die Arbeiten von Stephenson (Lit.130) zeigten, daß sogar nur 7% der abstrahierten Wasserstoffatome von der am sterisch günstigsten E-Methylgruppe stammen. Untersucht wurde dazu die dreifach deuterierte Verbindung 175.



175

(4) Spektroskopie

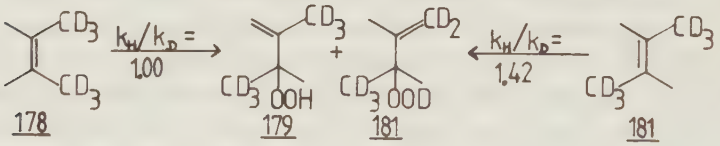
Die Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten 176 wurde von Carmier und Deglise (Lit.134) bei -190°C IR-spektroskopisch verfolgt. Selbst bei dieser Temperatur konnten keine neuen Absorptionen entdeckt werden, die einem Zwischenprodukt zugeordnet werden könnten. Die Autoren schlossen auf einen konzertierten Reaktionsablauf ohne Auftreten einer Zwischenstufe. Die Möglichkeit, daß ein Perepoxid in sehr kleinen 'steady-state' - Konzentrationen vorliegen könnte, wurde nicht berücksichtigt. Theoretische Berechnungen von Fukui et al. (Lit.135) aber deuten an, daß die Lebensdauern möglicher Zwischenstufen äußerst klein und ihre Detektion oder Isolierung sehr schwierig sein sollte.



176 177

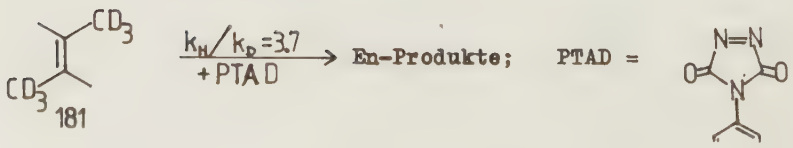
(5) Isotopeneffekte

Stephenson (Lit.136) konnte bei der Photooxygenierung von (Z)- und (E)-2,3-Bis-(trideuteromethyl)-2-buten (178,181) zeigen, daß nur dann ein merklicher Isotopeneffekt bei der Bildung der Allylhydroperoxide 179 und 180 auftritt, wenn die CD_3-Gruppe cis zur CH_3-Gruppe steht. Er schloß deshalb auf die Beteiligung einer Zwischenstufe mit Perepoxidgeometrie 183 .Eine zwitterionische Zwischenstufe 182 sollte auch zu einem merklichen Isotopeneffekt bei der Oxygenierung der Verbindung 178 führen. Die gemessenen Isotopeneffekte sind allerdings klein (für 178: k_H/k_D= 1.00; für 181: k_H/k_D= 1.42), und deshalb auch sehr leicht überinterpretierbar.
Mit einem vergleichbaren Elektrophil, dem N-Phenyl-triazolindion (PTAD) wurde von Seymour und Greene (Lit.137) am gleichen System ein Isotopeneffekt von 3.7 für die Verbindung 181 gemessen. Dieser Isotopeneffekt liegt weit über der normalen Größenordnung sekundärer kinetischer Isotopeneffekte (>2,5) (siehe Lit.138) und kann deshalb eher auf eine Zwischenstufe wie 184 hindeuten.



178 179 181 181

183 182 184



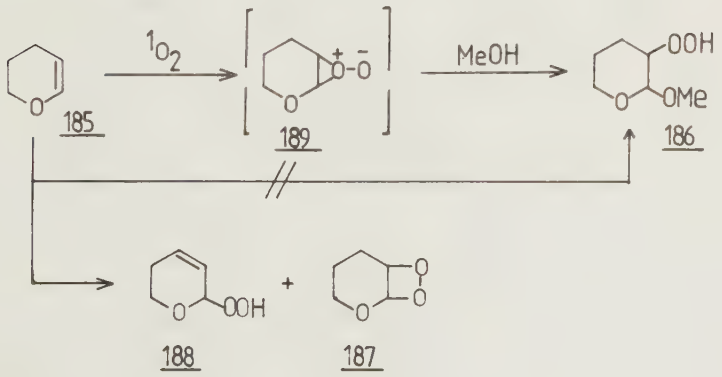
181

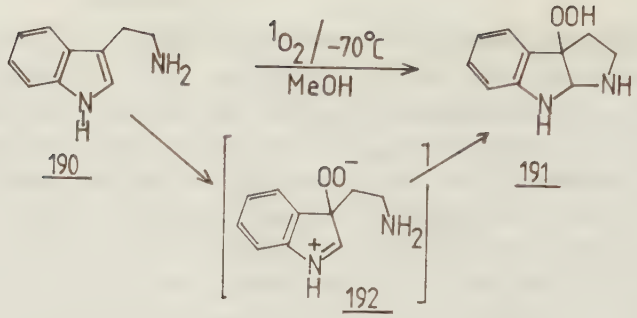
(6) Analogie zwischen Perepoxid und Epoxid

Stellt das Perepoxid eine Zwischenstufe und nicht nur die Struktur des Übergangszustandes dar, so sollte die Öffnungsreaktion zum Allylhydroperoxid in analoger Weise verlaufen wie die Ringöffnung von Epoxiden. Daß dies meist nicht der Fall ist, wurde von Paur an einigen Beispielen nachgewiesen (Lit.131). Auch Umlagerungsreaktionen, wie sie bei der Öffnung von Epoxiden beobachtet wurden, treten in der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff nicht auf (Lit.131).

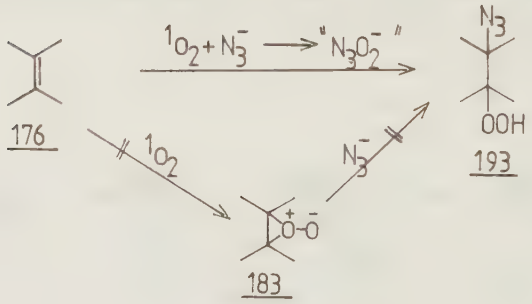
(7) Abfangreaktionen

Epoxyether reagieren schnell mit Nucleophilen zu den entsprechenden Abfangprodukten. In der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit Dihydropyran 185 in Methanol wurde aber keine Spur des Additionsproduktes 186 beobachtet. Ausschließlich das Dioxetan 187 und das En-Produkt 188 wurden gebildet. Eine Perepoxidzwischenstufe wurde deshalb von den Autoren ausgeschlossen. Saito (Lit.140) isolierte bei der Photooxygenierung von Tryptamin 190 bei tiefen Temperaturen das intramolekulare Abfangprodukt 191. Hier bietet sich allerdings eher eine zwitterionische Zwischenstufe 192 an, die dann zur Cyclisierung des zweiten Pyrrolidinrings führt.



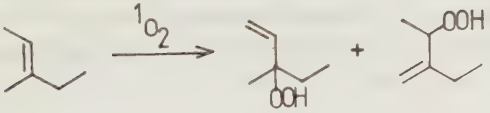


Kearns et al.(Lit.141) konnte bei der Photooxygenierung von 176 in Methanol in Gegenwart von Azidionen das Azidohydroperoxid 193 isolieren. Die Interpretation dieses Ergebnisses (abgefangenes Perepoxid) erwies sich allerdings als nicht haltbar, da Gollnick (Lit.142) nachweisen konnte, daß im ersten Schritt dieser Reaktion eine Wechselwirkung zwischen Singulett-Sauerstoff und N_3^- stattfindet, und im zweiten Schritt die Addition des N_3^- - $^1O_2$ -Addukts an das Olefin.

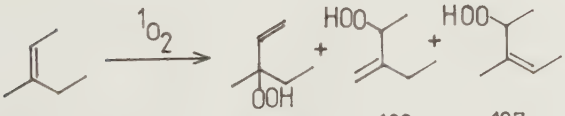


(8) Der 'syn'-Effekt

Die Arbeiten von Stephenson (Lit.130) und Schulte-Elte (Lit.143) zeigten am (E)- und (Z)-3-Methyl-2-penten (194,195), daß bei der En-Reaktion dieser Verbindungen überwiegend die Wasserstoffatome von der disubstituierten Seite des Olefins abgelöst werden, der "syn-Effekt". Außerdem reagieren cis-disubstituierte Olefine ca. 10-20 mal schneller als die isomeren trans-disubstituierten Olefine. Obwohl der H/D - Isotopeneffekt dieser Reaktion gering ist (die Ablösung der Wasserstoffatome im produktbestimmenden Übergangszustand ist also nicht stark ausgeprägt), zeigt sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein entscheidender Einfluß der Substitution auf die Seitenselektivität der En-Reaktion. Hauptprodukt der Photooxygenierung von 194 wie von 195 ist das tertiäre Hydroperoxid 196 , die Reaktion zu 198 (im Falle der Reaktion mit 194) oder zu 197 (im Falle der Reaktion mit 195)spielt nur eine untergeordnete Rolle.



194 196 198



195 196 198 197

VIII.2. Darstellung der Modellverbindungen

Um den Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit und die Regioselektivität der En-Reaktion zu untersuchen, wurden vier Gruppen von Verbindungen dargestellt und photooxygeniert:
(1) Monoolefine wie 2,3-Dimethyl-2-buten 176 und an der 1,2'- oder 4-Position substituierte 2-Methyl-2-butene
(2) elektronenarme Olefine wie der 2-Methyl-2-buten-carbonsäuremethylester 199 und dessen Isomere 200 und 201.
(3) elektronenreiche Olefine wie die Enolether 161, 163 und 166 (siehe VII.3.).
(4) acyclische 1,3-Diene (siehe Kap.VII.4.-VII.6)

Folgende Reaktionssequenz wurde zur Darstellung der Verbindungen (1) und (2) verwendet:
Die Vinylcarbonsäureester 199-201 wurden durch Umsetzung der Vinylcarbonsäuren 203-205 mit Natriummethanolat in Methanol erhalten. Reduktion mit Lithiumalanat ergab die Allylalkohole 206-208. Umsetzung mit N-Bromsuccinimid und Dimethylsulfid in Methylenchlorid (Lit.145) lieferte die Allylbromide 209-211, die durch Umsetzung mit Kupfer-(I)-cyanid in die Allylcyanide 212-214 umgewandelt werden konnten.
Alle anderen Verbindungen wurden über bekannte Synthesen dargestellt (siehe exp. Teil und Lit. 146).

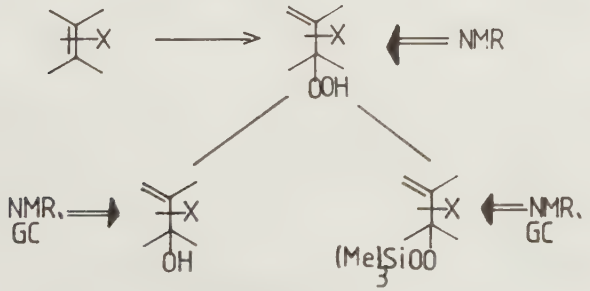
X =			
CO_2Me :	199	200	201
CO_2H :	203	204	205
CH_2OH :	206	207	208
CH_2Br :	209	210	211
CH_2CN :	212	213	214

VIII.3. Produkte der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff-Aufklärung der Produktverhältnisse

In allen untersuchten Fällen entstanden bei der Umsetzung von Monoolefinen mit $^1O_2$ ausschließlich Allylhydroperoxide als Produkte. Das Produkt der Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten, das Allylhydroperoxid 177, konnte in Substanz isoliert werden. In allen anderen Fällen entstanden Produktgemische, die auf physikalischen Wege nicht zu trennen waren. Die Aufklärung der Produktverhältnisse wurde deshalb mittels ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Ferner wurden die Allylhydroperoxide mit Sulfit (Lit.147) zu den Allylalkoholen reduziert, die dann durch Kapillarsäulengaschromatographie in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden konnten. Auch die Umsetzung der Allylhydroperoxide mit Trimethylchlorsilan zu den Silaperoxiden mit nachfolgender destillativer oder gaschromatographischer Aufarbeitung war in vielen Fällen erfolgreich.

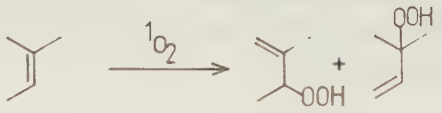
Im folgenden sollen diese Methoden an einigen Beispielen erklärt und verglichen werden. Dann werden die bestimmten Produktverhältnisse unter der Angabe der Messmethode aufgelistet. Zusätzlich wird noch auf die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktbildung eingegangen.



VIII.3.1. ^{1}H-NMR-Spektren der Allylhydroperoxidgemische

In allen Fällen erwiesen sich die Allylhydroperoxidgemische als stabil genug, um nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in $CDCl_3$ aussagekräftige ^{1}H-NMR-Spektren zu erhalten. Das Auftreten von Zerfalls- oder Umlagerugsprodukten konnte in keinem Fall beobachtet werden. Hier soll kurz auf die Spektren der Produktgemische der Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten 170, 2-Methyl-2-penten 202, E-3-Methyl-2-penten 195 und Z-3-Methyl-2-penten 194 eingegangen werden.

Das Produktverhältnis der Allylhydroperoxide 173/174 bei der Photooxygenierung von 170 wurde durch Integration über das Methylsignal bei 1.73 ppm (allyl.-CH_3 von 173) und das Methylsignal bei 1.29 ppm (2 CH_3 von 174) ermittelt. Auch das Quartett des tertiären Wasserstoffs von 173 (4.39 ppm) und des vinylischen Wasserstoffs von 174 (5.92 ppm) können zur Bestimmung des 173/174 - Verhältnisses herangezogen werden (siehe Abb.51).



170 173 174

Noch einfacher ist die Situation beim Produktspektrum der 2-Methyl-2-penten- Umsetzung: Die olefinischen Wasserstoffatome von 215 und 216 kommen getrennt als Multipletts bei 4.89ppm und 5.55 ppm (Abb.52). 195 reagiert mit $^1O_2$ zu über 99% zu den Produkten 196 und 198, die im ^{1}H-NMR-Spektrum leicht zugeordnet werden können. Bei der Umsetzung von 194 tritt zusätzlich das sekundäre Hydroperoxid 197 auf, daß durch den Vergleich mit dem 196/198-Spektrum ebenfalls zugeordnet werden konnte.

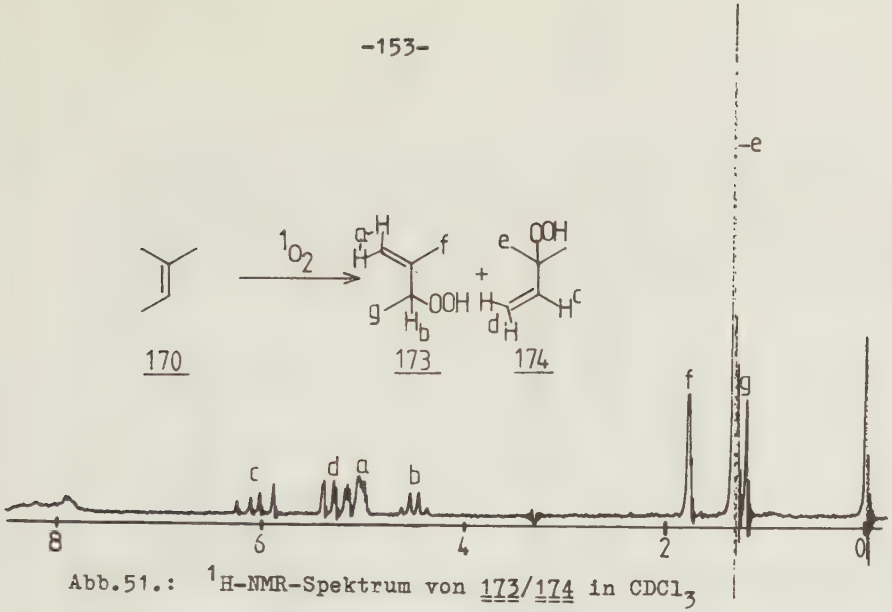


Abb.51.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 173/174 in $CDCl_3$

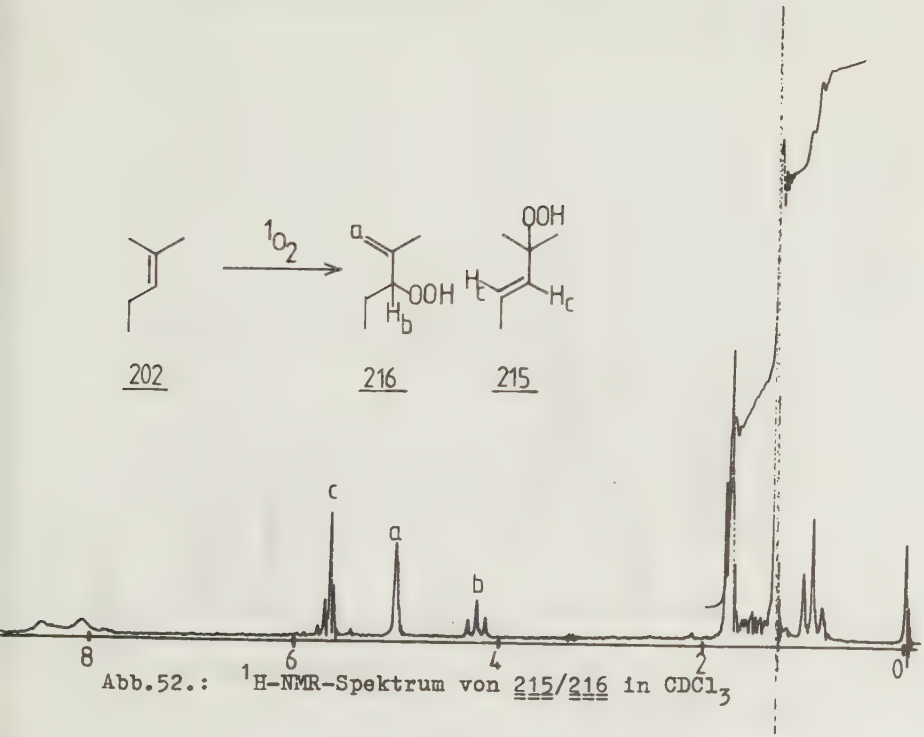


Abb.52.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 215/216 in $CDCl_3$

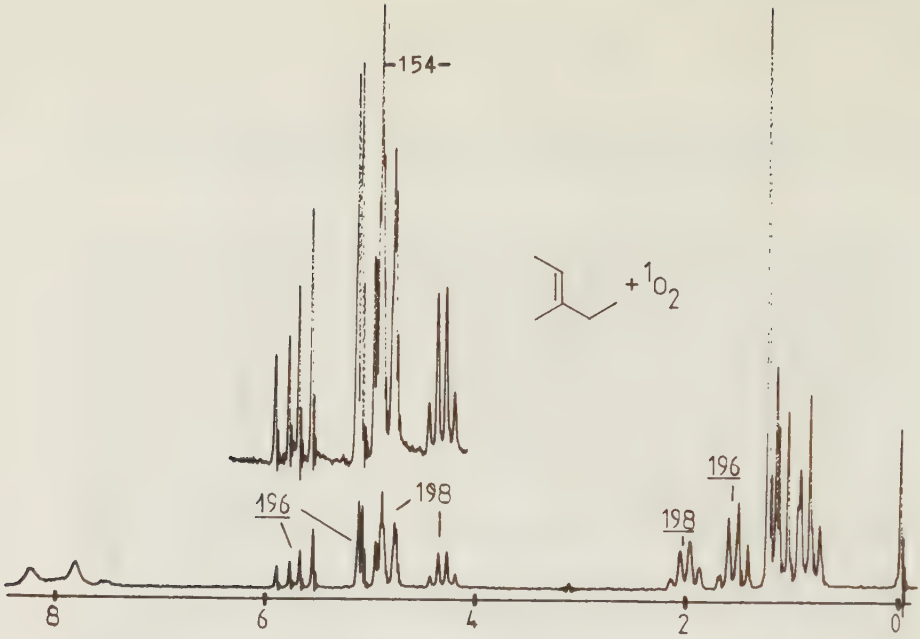


Abb.53.: Umsetzung von 194 mit $^1O_2$: ^{1}H-NMR-Spektrum von 196/198 in $CDCl_3$

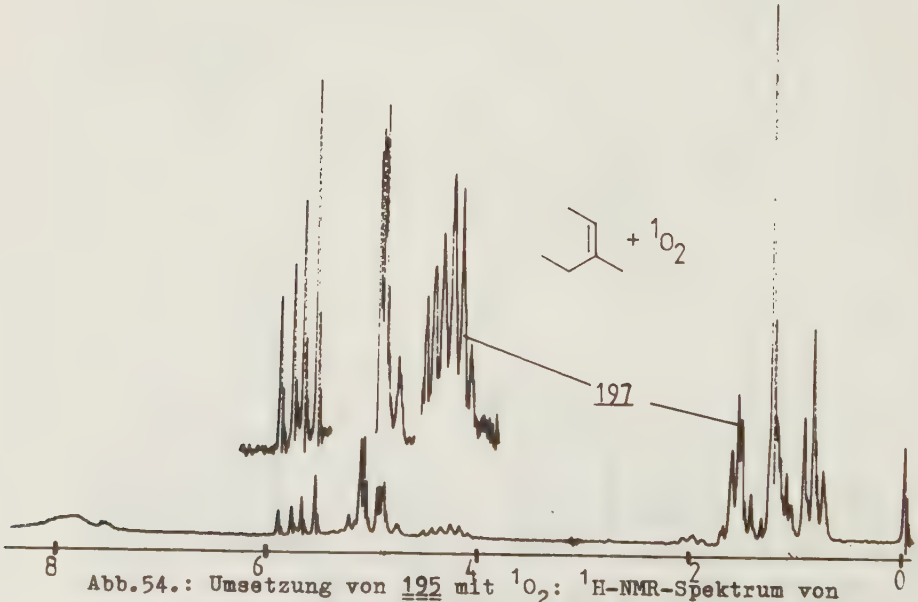
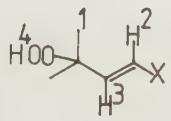


Abb.54.: Umsetzung von 195 mit $^1O_2$: ^{1}H-NMR-Spektrum von 196/197/198 in $CDCl_3$

Die Umsetzung 4-substituierter 2-Methyl-2-butene führt zu zwei isomeren Allylhydroperoxiden, die im ^{1}H-NMR-Spektrum meist eindeutig voneinander unterschieden werden konnten. Tabelle 30 und Tabelle 31 geben die wichtigsten chemischen Verschiebungen wieder:

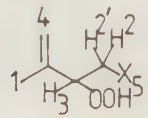
X=	H_1	H_2	H_3	H_4
H (174)	1.29(s)	5.14(dd) (17.5/1.75 Hz)	5.92(dd) (17.5/10.5 Hz)	7.67(s)
CH_3 (215)	1.23(s)	5.55(m,2H)		7.90(s)
Br (224)	1.34(s)	6.30(m,2H)		7.72(s)
CN (225)	1.34(s)	5.55(d) (17 Hz)	6.84(d) (17 Hz)	7.63(s)
C_6H_5 (226)	1.36(s)	6.17(d) (17 Hz)	6.52(d) (17 Hz)	7.67(s)
$COCH_3$ (227)	1.32(s)	6.07(d) (16 Hz)	6.84(d) (16 Hz)	7.99(s)
OC_6H_5 (228)	1.35(s)	5.34(d) (13.4 Hz)	6.58(d) (13.4 Hz)	8.22(s)
$OCOCH_3$ (229)	1.33(s)	5.48(d) (12.5 Hz)	7.18(d) (12.5 Hz)	7.75(s)

Tab.30.: ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen 1-substituierter trans-3-Hydroperoxy-3-methyl-1-butene



X=	H_1	H_2	H_3	$H_{4,4'}$	H_5
H (173)	1.73(s)	1.21(d) (6.85 Hz)	4.39(q) (6.85 Hz)	4.88(m)	7.72(s)
CH_3 (216)	1.73(s)	1.49(m)	4.13(t) (6.5 Hz)	4.89(m)	8.33(s)
OH (223)	1.73(s)	3.65(d) (6.5 Hz)	4.39(t) (6.5 Hz)	4.94(m)	7.83(s)
Br (217)	1.74(s)	3.46(d) (6.2 Hz)	4.51(t) (6.2 Hz)	5.09(m)	8.07(s)
CN (218)	1.78(s)	2.79(d) (6.1 Hz)	4.57(t) (6.1 Hz)	5.11(m)	7.88(s)
C_6H_5 (219)	1.69(s)	2.70/2.79(d) (6,5Hz;7,0Hz)	4.38(t) (7 Hz)	4.82(m)	7.71(s)
$COCH_3$ (220)	1.73(s)	2.08(m)	4.81(t) (6.2 Hz)	4.95(m)	8.12(s)
OC_6H_5 (221)	1.76(s)	3.94/4.00(d) (5.5 Hz)	4.61(t) (5.5 Hz)	4.97(m)	8.34(s)
$OCOCH_3$ (222)	1.75(s)	4.16(d) (3 Hz)	4.24(t) (3 Hz)	4.96(m)	7.87(s)

Tab. 31: ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen 4-substituierter 3-Hydroperoxy-2-methyl-1-butene



VIII.3.2. ^{13}C-NMR-Spektren der Allylhydroperoxide

^{13}C-NMR-Spektren können im Normalfall nicht integriert werden, da die verschiedenen Relaxationszeiten der C-Atome zu verschiedenen Signalintensitäten Anlaß geben. So erscheinen quartäre C-Atome oder Carbonyl-C-Atome in der Regel intensitätsschwächer, vergleicht man sie mit Methyl- oder Methylen-C-Atomen. Der Zusatz eines paramagnetischen Relaxationsreagenzes kann einen neuen Relaxationsprozess induzieren, der zu einer Nivelierung der Populationsdifferenz innerhalb eines Pulsabstandes führt. Diese Spektren werden integrierbar, wenn auch der Fehler über das Gesamtspektrum relativ groß bleibt. Werden aber zum Beispiel nur die Methylsignale zweier Verbindungen zueinander integriert, erreicht diese Methode die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der ^{1}H-NMR-Spektrenintegration oder der GC-Analyse.

Mit dieser Methode (Zusatz von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol $Cr(acac)_3$ auf 1 ml einer 2.5 molaren Lösung des Produktgemisches in $CDCl_3$) wurden die Produktverhältnisse der Photooxygenierungen von 2-Methyl-2-buten 170, von 2-Methyl-2-penten 202, von Z-3-Methyl-2-penten 195 und von E-3-Methyl-2-penten 194 ermittelt.

Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit denen der ^{1}H-NMR-Spektroskopie war ausgezeichnet. Längere Messzeiten führten allerdings teilweise zur Zersetzung der ^{13}C-NMR-Probe. Deshalb konnten auch keine teilentkoppelten Spektren aufgenommen werden, die Signalzuordnung erfolgte über die Intensität und die chemischen Verschiebungen der Signale.

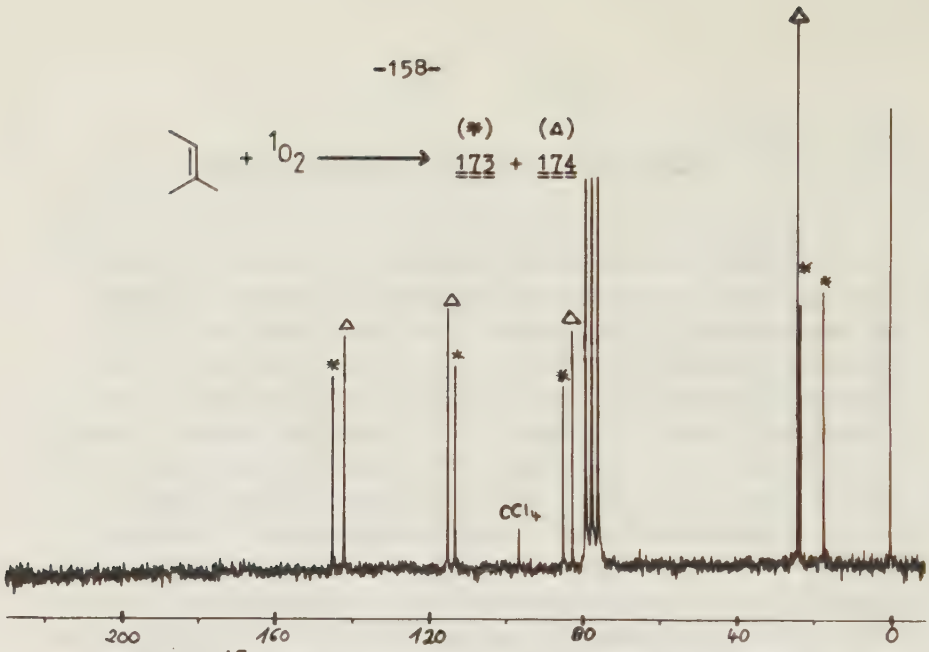


Abb.55.: ^{13}C-NMR-Spektrum von 173/174 in $CDCl_3$ unter Zusatz von $Cr(acac)_3$

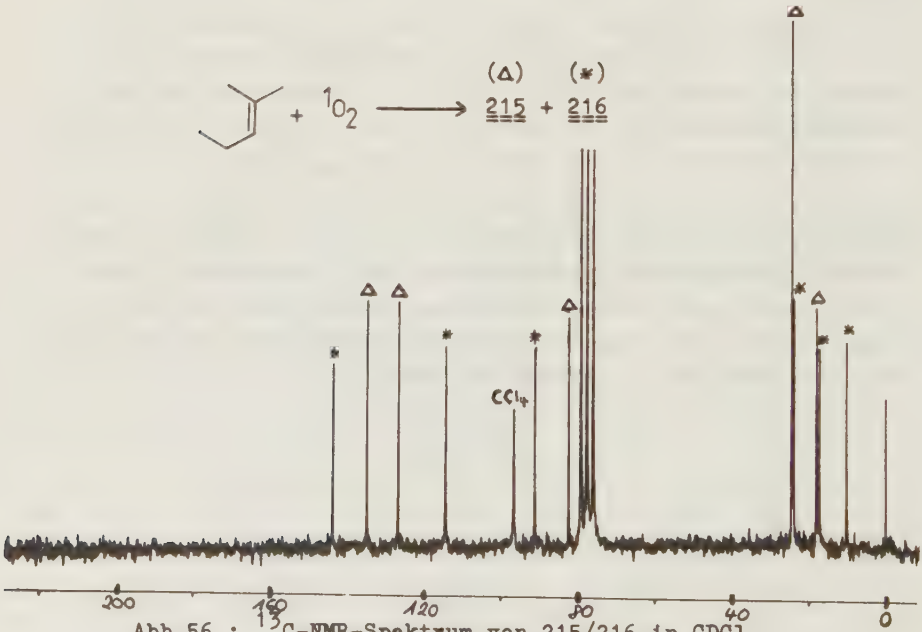
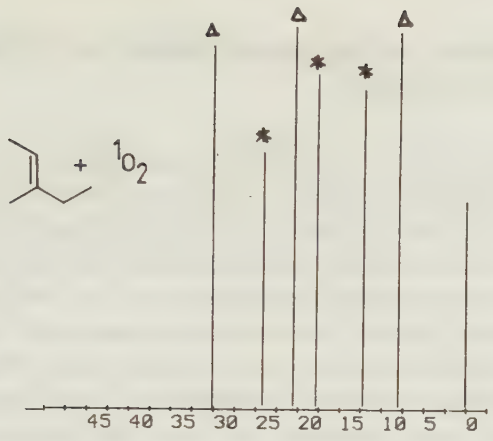
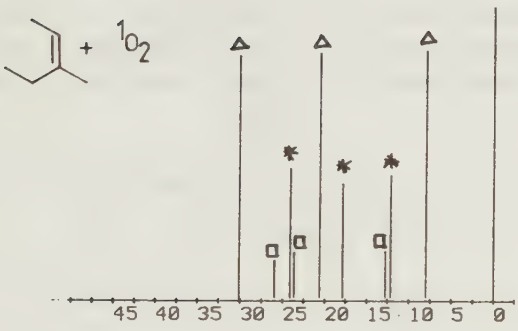


Abb.56.: ^{13}C-NMR-Spektrum von 215/216 in $CDCl_3$ unter Zusatz von $Cr(acac)_3$



(△) (✱)

Abb.57.: Teilbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von 196/198 (Umsetzung von 194) in $CDCl_3$ unter Zusatz von $Cr(acac)_3$

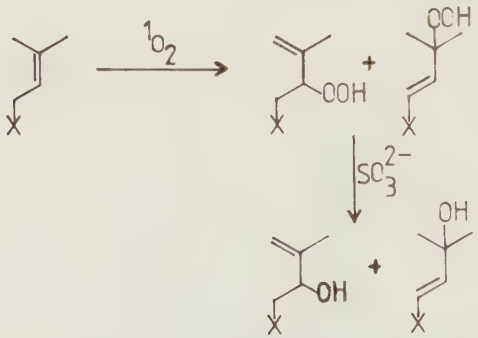


(△) (□) (✱)

Abb.58.: Teilbereich des ^{13}C-NMR-Spektrums von 196/197/198 (Umsetzung von 195)in $CDCl_3$ unter Zusatz von $Cr(acac)_3$

VIII.3.3. Reduktion der Allylhydroperoxide und GC-Analyse der Allylalkohole

Durch Umsetzung der Allylhydroperoxidmischungen mit Natriumsulfit in Wasser/Methanol- Mischungen konnten die entsprechenden Allylalkoholmischungen isoliert werden. Diese Gemische konnten durch Destillation an der Drehbandkolonnne oder durch Gaschromatographie in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Die durch die Gaschromatographie ermittelten Produktverhältnisse weisen immer höhere Anteile an tertiären Allylalkoholen auf, als die aus den ^{1}H-NMR-Spektren bestimmten Produktverhältnisse. Diese systematisch auftretende Abweichung ist auch bei der GC- Analyse der Silaperoxide (VIII.3.4.) zu beobachten. Der sekundäre Allylalkohol scheint sich also unter den Aufarbeitungsbedingungen teilweise zu zersetzten und die Produktverhältnisanalyse zu verfälschen.

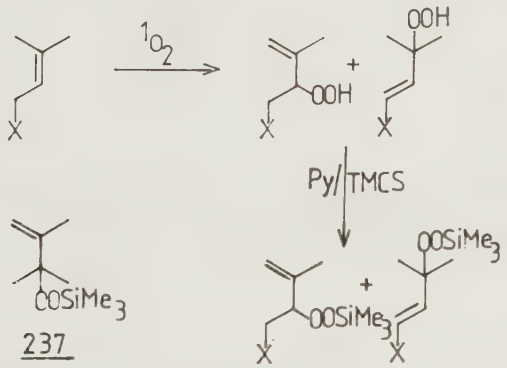


VIII.3.4. Derivatisierung zu Trimethylsilaperoxiden

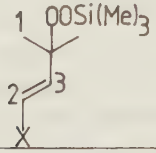
Der Ersatz der Hydroperoxygruppe durch die Silaperoxygruppe sollte die bei der Photooxygenierung gebildeten Produkte thermisch stabiler machen, möglicherweise auch die destillative Trennung ermöglichen.

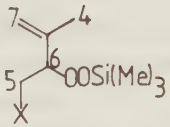
Die Gemische an isomeren Hydroperoxiden wurden dazu bei 0°C mit einer äquimolaren Menge Trimethylchlorsilan und Pyridin in Pentan versetzt. Das meist sehr schnell ausfallende Pyridiniumhydrochlorid wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel an der Vigreuxkolonne bei Normaldruck abdestilliert. Daraufhin wurde der Rückstand über die Vigreuxkolonne bei Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Das Produkt der Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten 176 und nachfolgender Silylierung, das Silaperoxid 237 wurde so in 35% Ausbeute gewonnen und durch ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Analog wurden die Hydroperoxidgemische 173/174 und 219/226 derivatisiert. Die Silaperoxide konnten in Ausbeuten von 15-30% isoliert werden. Die sekundären Silaperoxide zersetzten sich allerdings teiweise bereits bei der Destillation unter 30°C und fielen deshalb nur in geringen Mengen an.



Das sekundäre Silaperoxid 243, Produkt der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit dem Trimethylsilyether 242 und nachfolgender Silylierung konnte als einziges Produkt gewonnen werden, das tertiäre Silaperoxid zersetzte sich bereits bei Raumtemperatur rasch.





X=H	239	238
	H-1: 1.26(s)	H-4: 1.70(s)
	H-2: 5.10(dd)	H-5: 1.20(d)
	H-3: 5.92(dd)	H-6: 4.33(q)
		H-7: 4.84(m)
$X=C_6H_5$	241	240
	H-1: 1.23(s)	H-4: 1.73(s)
	H-2: 5.63(d)	H-5: 2.77(d)
	H-3: 5.72(d)	H-6: 4.39(t)
		H-7: 4.81(m)
$X=OSi(CH_3)_3$	-	243
		H-4: 1.75(s)
		H-5: 3.60(d)
		H-6: 4.24(t)
		H-7: 4.90(m)

Tab.32.: ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen ausgewählter Silaperoxide (in $CDCl_3$ bestimmt)

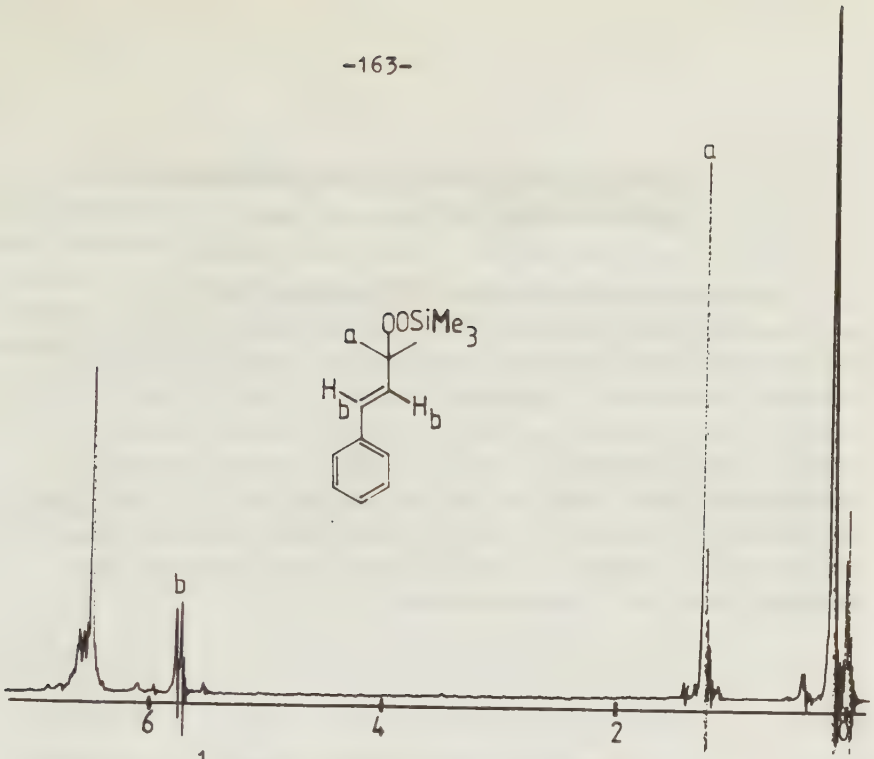


Abb.59.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 241 in $CDCl_3$

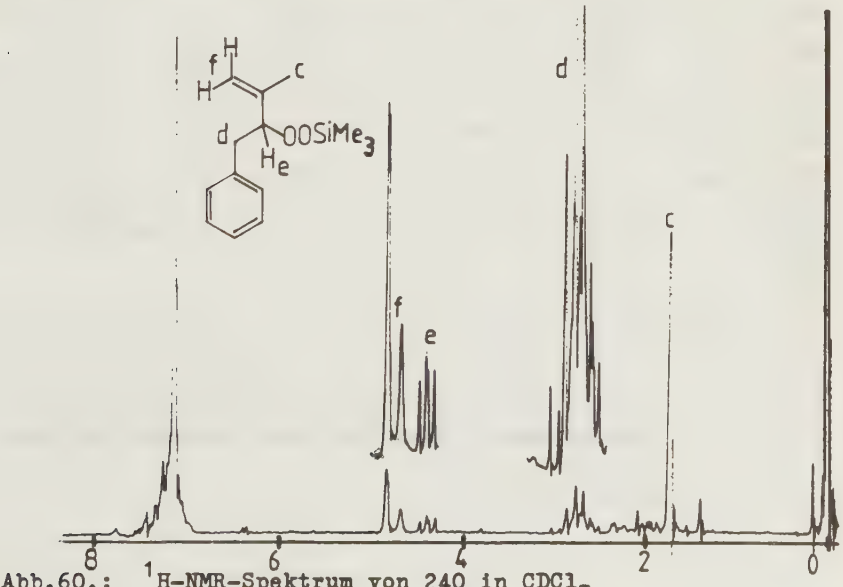


Abb.60.: ^{1}H-NMR-Spektrum von 240 in $CDCl_3$

VIII.3.5. Produktverhältnisse bei der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff

In Tabelle 32 sind die Produktverhältnisse von sekundärem (a) zu tertiären (b) Hydroperoxiden bei der En-Reaktion mit einfachen Monoolefinen unter der Angabe der Bestimmungsmethode(n) angegeben. Methode I und II sind direkte Integrationen der ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der Hydroperoxide, Methode III die GC-Analyse der Allylalkohole, und Methode IV die NMR- und GC-Analyse der Silaperoxide. Die angegebenen Prozentwerte stellen Mittelwerte über alle Messverfahren dar, wobei die maximale Abweichung zwischen zwei Methoden nicht mehr als 4% beträgt.

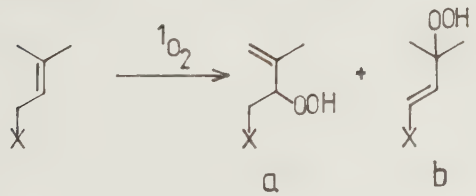
	X=	%(a)	%(b)	%(a)/%(b)	Methode
170	H	47	53	0.89	I,II,III,IV
202	CH_3	52	48	1.08	I,II,III,IV
230	C_6H_5	47	53	0.89	I,II,III,IV
245	$COCH_3$	38	62	0.62	I,III
246	$OCOCH_3$	53	47	1.13	I
206	OH	64	36	1.78	I
242	$OSiMe_3$	66	34	1.94	I,II,III,IV
209	Br	73	27	2.70	I,III
212	CN	36	64	0.56	I

Tab.32.: Produktverhältnisse bei der photosensibilisierten Oxygenierung 4-substituierter 2-Methyl-2-butene in CCl_4/TPP

Das Lösungsmittel hat keinen signifikanten Einfluß auf die Produktbildung. Als Beispiel soll in Tabelle 34 der Produktbildungsquotient %a/%b für die Photooxygenierungsreaktion einiger Olefine in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen werden. Die maximale Abweichung zwischen zwei Quotienten einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln beträgt 10% absolut.

Lösungsmittel	X= H	CH_3	C_6H_5	$COCH_3$	$OCOCH_3$	OH
Nr.:	170	202	230	245	246	206
CCl_4	0.88	1.08	0.88	0.62	1.13	1.78
C_6H_6	0.82	1.08	0.82	0.52	1.22	2.03
$CHCl_3$	0.78	1.13	0.92	0.51	1.08	2.12
CH_2Cl_2	0.82	1.17	0.88	0.43	1.27	1.56
Me_2CO	0.82	1.13	0.96	0.51	1.22	1.78
MeOH	0.85	1.17	0.92	1.13	1.78	1.94
MeCN	0.85	1.13	0.96	0.43	1.22	1.94

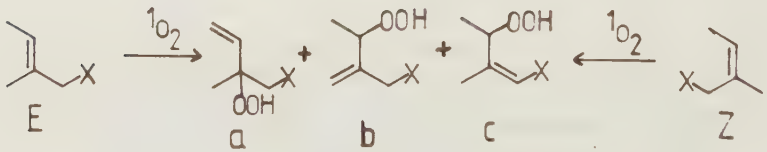
Tab.34.: Abhängigkeit der Produktbildungsquotienten vom Lösungsmittel



Drei Produkte konnten bei der Photooxygenierung der Olefine 194 und 195 bzw. 207 und 208 erwartet werden. Der syn-Effekt (siehe VIII.1) ist hier wiederum deutlich zu erkennen.

X=	%(a)	%(b)	%(c)	Methode
E-Isomere:				
CH_3 (194)	52	48	0	I,II,III
OH (207)	63	37	0	I
Z-Isomere:				
CH_3 (195)	59	31	10	I,II,III
OH (208)	88	8	4	I

Tab.33.: Produktverhältnisse bei der Photooxygenierung der Olefine 194,195,207 und 208 in CCl_4/TPP



VIII.4. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Die folgenden Tabellen und Abbildungen geben die kinetischen Untersuchungen an 12 Olefinen wieder, die jeweils in 7 Lösungsmitteln durchgeführt wurden. In jedem Lösungsmittel wurde bei vier verschiedenen Farbstoffkonzentrationen mindestens zwei unabhängige Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Lag eine Abhängigkeit der s-Werte (siehe III.2.) von der Konzentration des Sensibilisators vor, so wurde auf eine Farbstoffkonzentration von 0 extrapoliert. Die angegebenen y-Werte stellen ebenfalls Mittelwerte dar. Fehlt die Angabe der y-Werte, so wurden die ß-Werte über die Methode der Anfangssteigung bestimmt. Die y-Werte stellen die Achsenabschnitte der Korrelationsgeraden zwischen v_o/v und $[A]^{-1}$ dar.
Sie sind definiert als : $y = 1 + k_q^A / k_r$ (siehe III.3.)

In allen Fällen lag der k_r-Wert für Chloroform über der Korrelationsgeraden, ein deutlicher Hinweis auf einen zu großen k_d- Wert. In der kinetischen Analyse wurde der k_d- Wert für Chloroform zu $1.7 \cdot 10^4$ sec^{-1} angesetzt (Lit.41); die Arbeiten von Schuster und Byteva (Lit.34,40) haben in letzter Zeit die Längerlebigkeit von $^1O_2$ in $CHCl_3$ nachgewiesen. Dennoch wurde in dieser Arbeit der 'alte' k_d- Wert verwendet, da alle anderen Lebensdauern über die gleiche Messmethode von einer Arbeitsgruppe bestimmt wurden (Kearns et al. : Lit.38,39,41).

Die log k_r- Werte korrelieren in allen untersuchten Fällen ausgezeichnet mit der Lösungsmittelpolarität (ausgedrückt durch $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$). Die Steigungen der Korrelationsgeraden betragen zwischen 0.6 und 0.9, die daraus berechneten oder abgeschätzten Dipolmomente der Übergangszustände der $^1O_2$- En- Reaktionen liegen nie über 2.8 Debye.

Dieses geringe Dipolmoment deutet an, daß im Übergangszustand der En- Reaktion nur geringe Ladungstrennung auftritt. Interpretierbar ist dies durch die Annahme eines in der Geometrie einem Perepoxid ähnlichen Übergangszustandes in einer

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4}\cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3}\cdot \beta$ (M)	$10^{-7}\cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	0.097	1.44	0.96
C_6H_6	0.232	4.20	1.32	3.18	1.00
$CHCl_3$	0.356	1.70	0.36	4.71	1.08
CH_2Cl_2	0.420	0.95	0.40	2.38	1.04
Me_2CO	0.465	3.80	1.17	3.25	1.12
MeOH	0.477	14.30	4.00	3.57	1.09
MeCN	0.480	3.30	0.77	4.26	1.16

Tab.35.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit 2,3-Dimethyl-2-buten 176

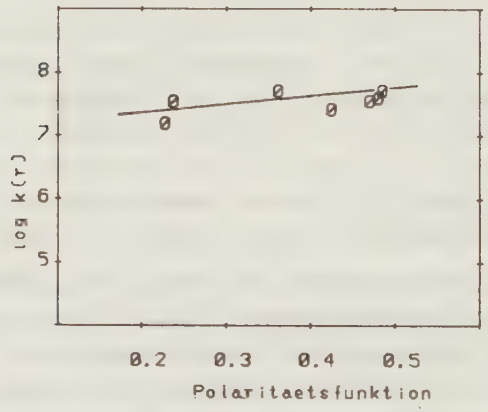


Abb.61: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4}\cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3}\cdot \beta$ (M)	$10^{-6}\cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	1.50	0.93	1.24
C_6H_6	0.232	4.20	34.60	1.21	1.05
$CHCl_3$	0.356	1.70	7.20	2.65	1.13
CH_2Cl_2	0.420	0.95	5.80	1.64	1.25
Me_2CO	0.465	3.80	19.90	1.91	1.11
MeOH	0.477	14.30	95.90	1.49	1.13
MeCN	0.480	3.30	11.00	3.00	0.99

Tab.36.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit 2-Methyl-2-buten [170]

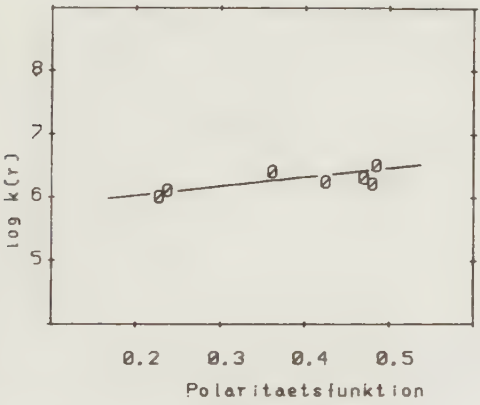


Abb.62.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$ (M)	$10^{-6} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	1.65	0.85	1.03
C_6H_6	0.232	4.20	46.06	0.91	1.17
$CHCl_3$	0.356	1.70	9.56	1.78	1.16
CH_2Cl_2	0.420	0.95	8.28	1.14	1.48
Me_2CO	0.465	3.80	22.70	1.44	1.13
MeOH	0.477	14.30	80.37	1.78	1.06
MeCN	0.480	3.30	13.93	2.36	1.14

Tab.37.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit 2-Methyl-2-penten 202

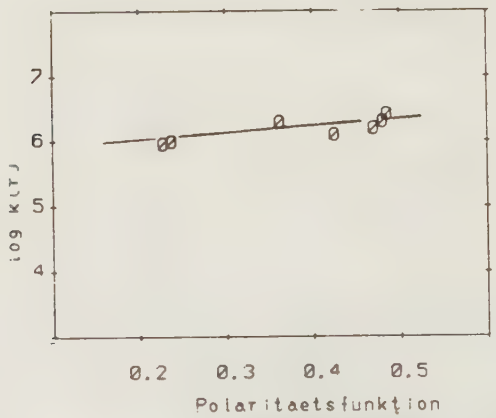


Abb.63.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^3 \cdot \beta$ (M)	$10^{-6} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	1.25	1.12	0.94
C_6H_6	0.232	4.20	29.17	1.44	1.12
$CHCl_3$	0.356	1.70	6.03	2.82	1.05
CH_2Cl_2	0.420	0.95	6.29	1.51	1.17
Me_2CO	0.465	3.80	17.51	2.17	1.04
MeOH	0.477	14.30	102.87	1.39	0.89
MeCN	0.480	3.30	9.97	3.31	1.20

Tab.38.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit E-3-Methyl-2-penten 194

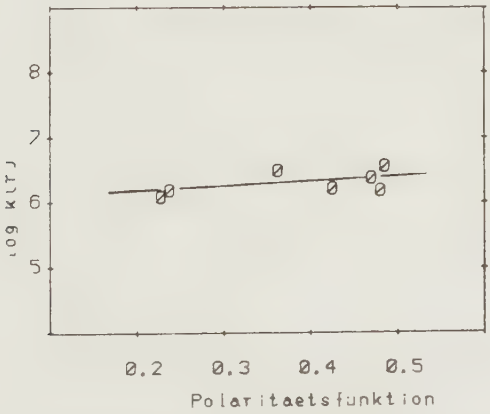


Abb.64.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$ (M)	$10^{-6} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	2.86	0.49	1.34
C_6H_6	0.232	4.20	75.00	0.56	1.12
$CHCl_3$	0.356	1.70	12.87	1.32	0.93
CH_2Cl_2	0.420	0.95	14.84	0.64	1.43
Me_2CO	0.465	3.80	42.22	0.90	1.04
MeOH	0.477	14.30	132.41	1.08	1.26
MeCN	0.480	3.30	25.00	1.32	1.18

Tab.39.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit Z-3-Methyl-2-penten 195

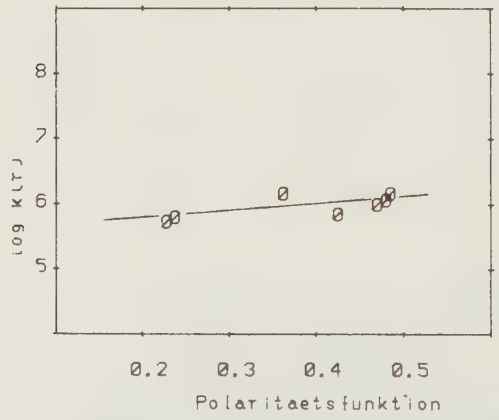


Abb.65.: Korrelation Solvenspolarität/log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^3 \cdot \beta$ (M)	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	4.78	2.93	1.76
C_6H_6	0.232	4.20	196.90	2.13	1.74
$CHCl_3$	0.356	1.70	34.00	5.00	3.14
CH_2Cl_2	0.420	0.95	29.70	3.19	2.53
Me_2CO	0.465	3.80	60.20	6.31	2.46
MeOH	0.477	14.30	200.28	7.14	2.24
MeCN	0.480	3.30	40.00	8.25	1.62

Tab.40.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit 4-Hydroxy-2-methyl-2-buten 206

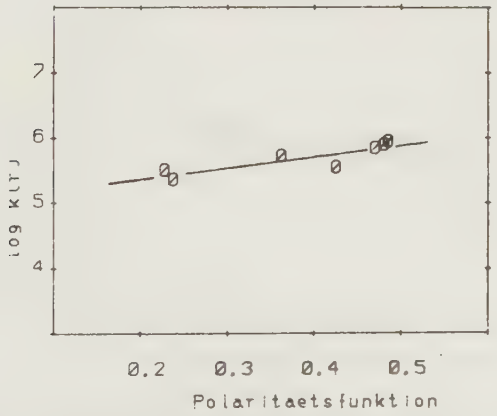


Abb.66: Korrelation Solvenspolarität/log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	4.09	3.42	1.32
C_6H_6	0.232	4.20	121.26	3.46	0.80
$CHCl_3$	0.356	1.70	26.86	6.33	1.80
CH_2Cl_2	0.420	0.95	24.33	3.90	2.30
Me_2CO	0.465	3.80	55.83	6.81	1.58
MeOH	0.477	14.30	178.30	8.02	1.52
MeCN	0.480	3.30	33.01	9.99	1.09

Tab.41.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit E-1-Hydroxy-2-methyl-2-buten [207]

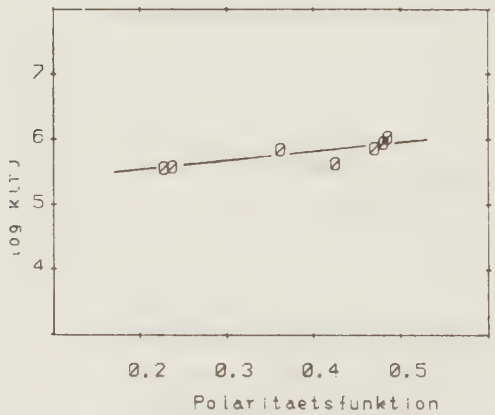


Abb.67.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$ (M)	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	6.60	2.12	1.08
C_6H_6	0.232	4.20	235.96	1.78	1.14
$CHCl_3$	0.356	1.70	53.63	3.17	0.74
CH_2Cl_2	0.420	0.95	45.67	2.08	1.24
Me_2CO	0.465	3.80	92.23	4.12	1.19
MeOH	0.477	14.30	300.42	4.76	1.07
MeCN	0.480	3.30	58.72	5.62	0.91

Tab.42.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ - Reaktion mit Z-1-Hydroxy-2-methyl-2-buten 208

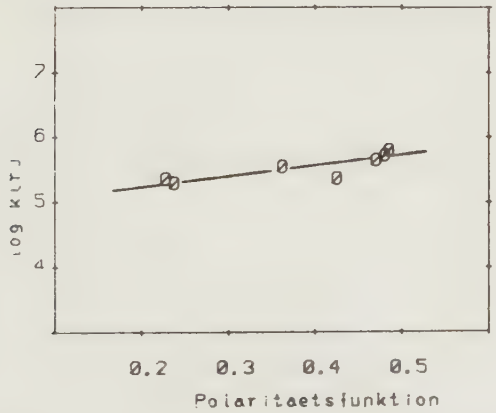


Abb.68.: Korrelation Solvenspolarität/log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$ (M)	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	3.03	4.62	1.12
C_6H_6	0.232	4.20	85.33	4.92	1.09
$CHCl_3$	0.356	1.70	22.76	7.47	0.67
CH_2Cl_2	0.420	0.95	18.54	5.12	1.59
Me_2CO	0.465	3.80	83.08	5.57	0.89
MeOH	0.477	14.30	203.70	7.02	1.27
MeCN	0.480	3.30	34.42	9.59	0.94

Tab.43.: Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von $^1O_2$ mit 2-Methyl-4-phenyl-2-buten 230

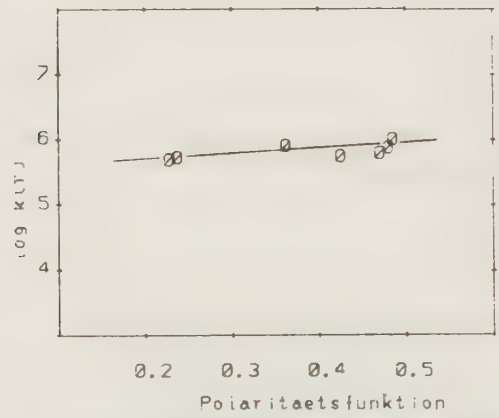


Abb.69.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3} \cdot \beta$ (M)	$10^{-5} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	7.76	1.80	1.25
C_6H_6	0.232	4.20	117.65	3.57	2.66
$CHCl_3$	0.356	1.70	42.60	3.99	0.63
CH_2Cl_2	0.420	0.95	18.38	5.17	1.12
Me_2CO	0.465	3.80	66.61	5.71	2.83
MeOH	0.477	14.30	229.90	6.22	1.76
MeCN	0.480	3.30	47.66	6.92	0.95

Tab.44.: Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion von $^1O_2$ mit 2-Methyl-2-hexen-5-on 245

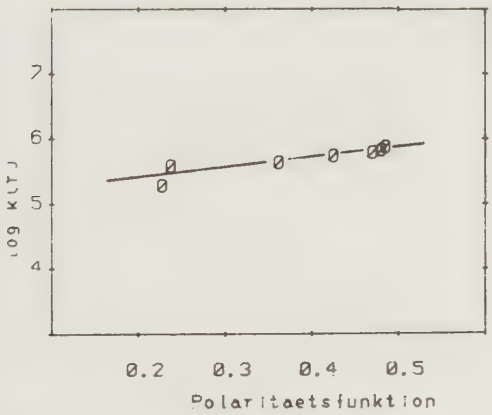


Abb.70.: Korrelation Solvenspolarität/log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4} \cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{2} \cdot \beta$ (M)	$10^{-4} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	3.89	3.60	-
C_6H_6	0.232	4.20	124.47	3.37	-
$CHCl_3$	0.356	1.70	52.77	3.22	-
CH_2Cl_2	0.420	0.95	32.01	2.97	-
Me_2CO	0.465	3.80	48.25	7.88	-
MeOH	0.477	14.30	169.83	8.42	-
MeCN	0.480	38.50	38.50	8.42	-

Tab.45.: Einfluß des Lösungsmittels auf die $^1O_2$ -Reaktion mit 4-Acetoxy-2-methyl-2-buten 246

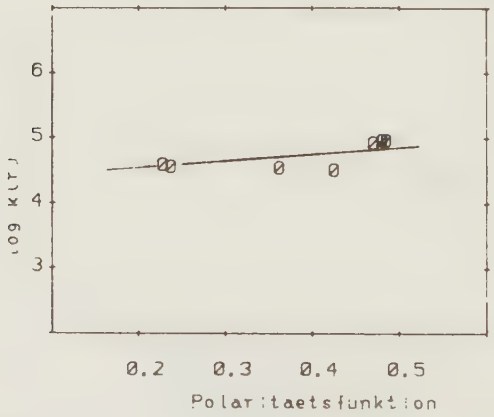


Abb.71.: Korrelation Solvenspolarität/log k_r

Lösungsmittel	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$10^{-4}\cdot k_d$ (s^{-1})	$10^{3}\cdot \beta$ (M)	$10^{-4}\cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)	y
CCl_4	0.222	0.14	50.9	2.75	1.72
C_6H_6	0.232	4.20	1393.0	3.02	-
$CHCl_3$	0.356	1.70	440.1	3.86	-
CH_2Cl_2	0.420	0.95	347.2	2.73	-
Me_2CO	0.465	3.80	627.9	6.05	-
MeOH	0.477	14.30	3389.0	4.22	-
MeCN	0.488	3.30	674.7	4.89	-

Tab.46.: Solvensabhängigkeit der $^1O_2$ - Reaktion mit 2-Methyl-4-phenoxy-2-buten 247

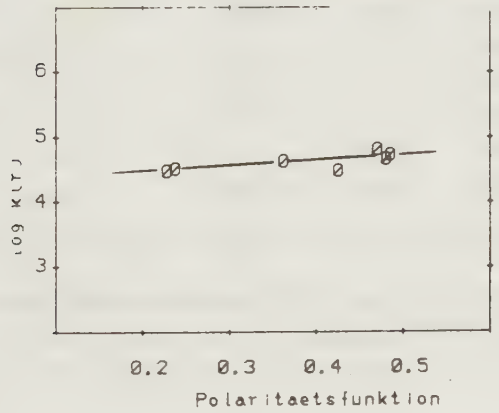


Abb.72.: Korrelation Solvenspolarität/ log k_r

Um nun zu sinnvollen Korrelationen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und charakteristischen Parametern wie der Stabilisierungsenergie oder den ^{13}C-NMR-Daten der untersuchten Olefine zu kommen, wurde der log k_r für eine Lösungsmittelpolarität von 0.400 aus den Regressionsgeraden berechnet. In Tabelle 47 sind diese berechneten Werte zusammengefasst. Zusätzlich werden auch die Steigungen der Korrelationen in Abb.61-Abb.72 und die Regressionsfaktoren R angegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 2-Methyl-2-buten 170 mit Singulett-Sauerstoff wurde 1.0 gesetzt und alle anderen k_r-Werte relativ dazu berechnet.

Verbindung	Steigung	R	log k_r(0.400)	$k_{rel.}$
176	0.838	0.548	7.503	17.790
170	1.075	0.669	6.253	1.000
202	1.180	0.811	6.165	0.817
194	0.811	0.519	6.280	1.065
195	1.130	0.719	5.948	0.496
206	1.678	0.858	5.685	0.270
207	1.368	0.828	5.768	0.327
208	1.432	0.821	5.521	0.186
230	0.669	0.651	5.799	0.352
245	1.599	0.910	5.676	0.265
246	1.374	0.716	4.717	0.029
247	0.845	0.720	4.596	0.022

Tab.47.: Steigungen der log k_r/Solvenspolarität-Korrelationen ; relative Reaktivitäten $k_{rel.}$

Durch Anwenden der Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung (siehe Anhang) konnten unter Berücksichtigung der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der En-Reaktion die Dipolmomente des aktivierten Komplexes für die Reaktion zwischen Singulett-Sauerstoff und 2,3-Dimethyl-2-buten 176 und 2-Methyl-2-buten 170 berechnet werden.

Folgende Parametersätze wurden hierzu verwendet:

	176	170
Steigung log k_r/ Solvenspolarität	0.838	1.075
$\mu(O_2)$ in D	0	0
Molvolumen$_{O_2}$ in cm^3	28.1	28.1
r_{O_2} in Å	2.23	2.23
μ_{Olefin} in D	0	0.92
Molvolumen$_{Olefin}$ (cm^3)	118.9	105.9
r_{Olefin} in Å	3.61	3.48
Molvolumen$_{ÜZ}$ in cm^3	114.0	131.0
$r_{ÜZ}$ in Å	3.85	3.73
$\mu_{ÜZ}$ in D	2.12	2.08

Tab.48.: Zur Berechnung der Dipolmomente $\mu^{\#}$ der Übergangszustände der Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion mit 176 und 170

Die Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit der Singulett-Sauerstoff En-Reaktion führen zu folgenden Aussagen:

(1) Die En- Reaktion von $^1O_2$ mit Monoolefinen ist nur geringfügig lösungsmittelabhängig. Die Ladungstrennung im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand ist nur schwach ausgeprägt. Die beste Beschreibung dieser Reaktion ist die eines konzertierten Prozesses über einen Perepoxid- ähnlichen Übergangszustand.

(2) Tetraalkylsubstituierte Olefine reagieren ca. 20 mal schneller mit $^1O_2$ als trialkylsubstituierte Olefine.

(3) Substitution von Wasserstoffatomen der Methylgruppen von 170 durch funktionelle Gruppen führt in allen Fällen zu Herabsetzung der k_r- Werte. Eine Ausnahme stellt die Verbindung 194 dar, bei der die Methylsubstitution an der E-Methylgruppe von 170 einen aktivierenden Einfluß zeigt.
Die Einführung von Hydroxygruppen desaktiviert die Olefine um den Faktor 3-4; die Einführung von Acetoxy- oder Phenoxygruppen desaktiviert die Olefine um den Faktor 40-50.

(4) Trialkylsubstituierte Monoolefine mit cis- ständigen Methylgruppen reagieren ca. 2 mal schneller als die entsprechenden Verbindungen mit trans- ständigen Methylgruppen.

VIII.5. Korrelation zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Stabilisierungsenergie-Parametern $(IP-EA)^{-1}$

Nach Fukui (Lit.148) läßt sich die Stabilisierungsenergie ΔE, die bei der Annäherung zweier Reaktionspartner gewonnen wird, aus der Wechselwirkung der Grenzorbitale r und s abschätzen.

$$E \sim \frac{(c_r c_s \beta_{rs} + c_{r'} c_{s'} \beta_{r's'})^2}{HOMO_{Olefin} - LUMO_{^1O_2}} \qquad (8)$$

wobei hier gilt:

$$E \sim \frac{(c_r c_s \beta_{rs} + c_{r'} c_{s'} \beta_{r's'})^2}{IP_{Olefin} - EA_{^1O_2}} \qquad (9)$$

Die Wechselwirkung zwischen $HOMO_{Olefin}$ und $LUMO_{^1O_2}$ bzw. $LUMO_{Olefin}$ und $HOMO_{^1O_2}$ ist in Abb.73. wiedergegeben.
Als Olefinkomponente wurde hier 2-Methyl-2-buten gewählt. Es ist zu erkennen, daß die En- Reaktion $HOMO_{Olefin} - LUMO_{^1O_2}$ kontrolliert verläuft, also Singulett-Sauerstoff zwanglos als Elektrophil und das Olefin als Nucleophil-Komponente beschrieben werden kann.

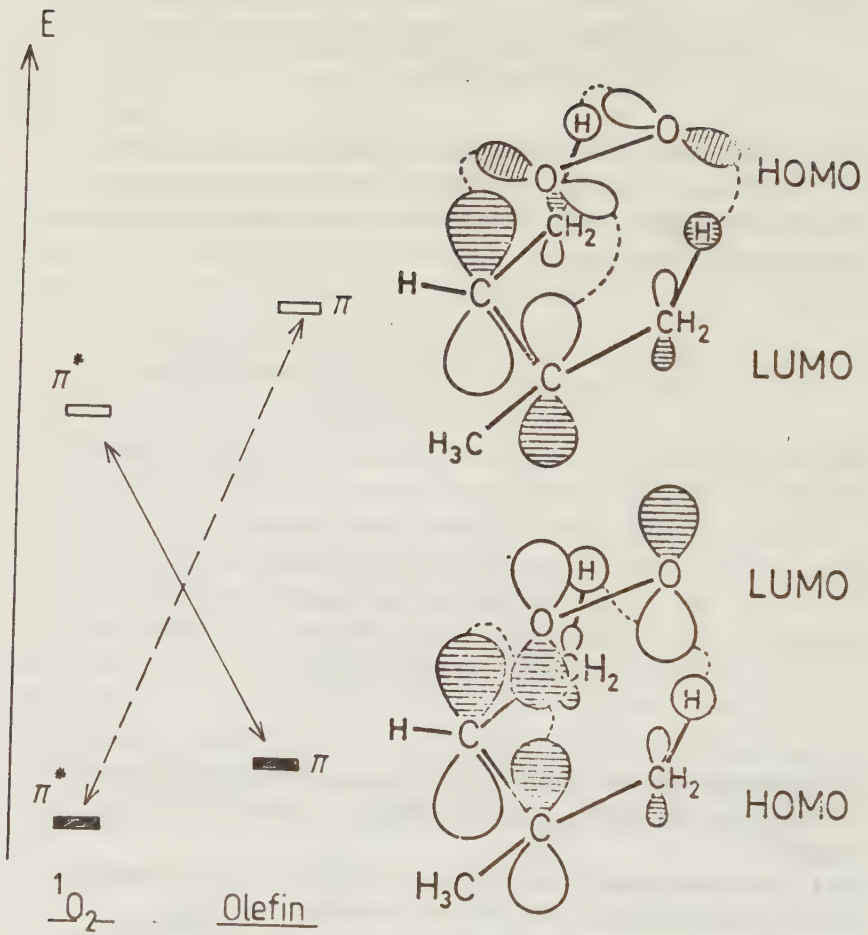


Abb.73.: HOMO-LUMO-Wechselwirkung bei der En-Reaktion zwischen Singulett-Sauerstoff und 2-Methyl-2-buten. (nach Lit.150)

Für die hier untersuchten Olefine sollten die Atomorbitalkoeffizienten der Olefine c_r und $c_{r'}$, sowie die Resonanzintegrale β_{rs} und $\beta_{r's'}$ der sich neu bildenden C-O- und C-H-Bindungen nur unwesentlich verschieden sein, sodaß in erster Näherung gilt:

$$\Delta E \sim \frac{\text{const.}}{\text{IP-EA}} \sim (\text{IP-EA})^{-1} \qquad (10)$$

Aus den Ionisierungspotentialen der Olefine, sowie der Elektronenaffinität von Singulett-Sauerstoff, die zu 1.8 eV abgeschätzt wurde (Lit.150), erhält man einen korrelierbaren Parametersatz (Tab.49.).

Die Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Parameter der Stabilisierungsenergie $(\text{IP-EA})^{-1}$ stellen den direkten Zusammenhang zwischen der Grenzorbitalwechselwirkung und der tatsächlichen Energieabsenkung (ΔE) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt her (Abb.74).

Verbindung	IP_1*	$(IP-EA)^{-1}$	$\log k_r$
176	8.24	0.155	7.503
202	8.58	0.147	6.165
195	8.60	0.147	6.280
170	8.64	0.146	6.253
194	8.74	0.144	5.948
230	8.96	0.139	5.799
206	9.05	0.138	5.685
246	9.38	0.132	4.717

Tab.49.: erste Ionisierungspotentiale und Stabilisierungsenergie-Parameter versus Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einfacher Monoolefine (für eine Lösungsmittelpolarität von $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)=0.40$ berechnet

*Die IP-Werte wurden von Prof.Dr. Potzinger (MPI Mülheim) gemessen

Abbildung 74 zeigt die ausgezeichnete Korrelation zwischen den logarithmischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Stabilisierungsenergie-Parametern $(IP-EA)^{-1}$.
Der R- Wert beträgt 0.961.

Die Annahme einer bestimmenden Rolle der HOMO-LUMO-Wechselwirkung auf den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt wird durch diese Korrelation bestärkt.
Zur optimalen Stabilisierung durch HOMO-LUMO- Wechselwirkung ist nach Fukui (Lit.151) eine Perepoxidgeometrie nötig. Wie aus Abb.73 erkennbar wird, spielt auch die Wechselwirkung zwischen dem exocyclischen 'Perepoxidsauerstofforbital' und den allylständigen Wasserstoffatomen eine wichtige Rolle. Diese Sekundärorbitalwechselwirkung spiegelt sich in folgenden Tatsachen wieder:

(a) cis-dialkylsubstituierte Olefine reagieren wesentlich schneller (Faktor 10-20) als die isomeren trans-dialkylsubstituierten Olefine (Lit.131,152).

(b) Bei den E- und Z-Olefinen 195 und 194 bzw. 207 und 208 reagieren hauptsächlich die cis-ständigen Wasserstoffe, dieser 'syn'- Effekt kann also zwanglos aus der Betrachtung der HOMO-LUMO-Wechselwirkung erklärt werden(siehe.Abb.73).

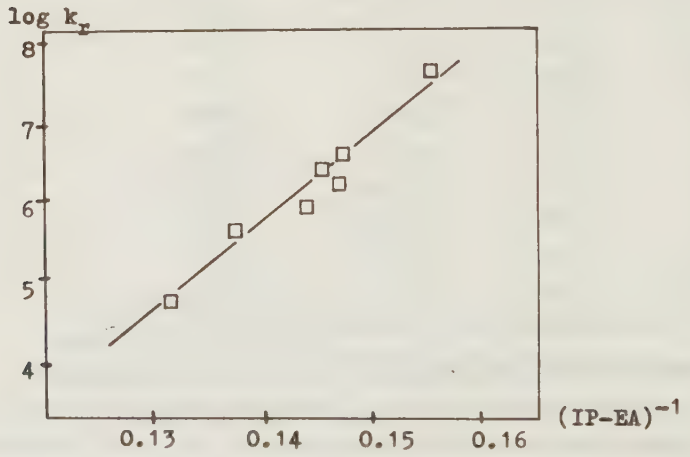


Abb.74.: Korrelation zwischen den logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten der $^1O_2$- En-Reaktion mit den Parametern der Orbital-Stabilisierungsenergie

VIII.6. Aktivierungsparameter der En-Reaktion Arrhenius-Beziehungen

Im Informationen über die Aktivierungsparameter der En-Reaktion zu erhalten, wurde bei 5 Temperaturen eine ß-Wert-Bestimmung von 2-Methyl-2-buten 170 und 2-Methyl-2-penten 202 in Aceton (RB) durchgeführt und über die Arrheniusbeziehung Aktivierungsparameter errechnet.

2-Methyl-2-buten 170:

t(°C)	1/T(K^{-1})	ß(M)	ln k_r
+ 13.5°C	3.49 10^{-3}	0.0199	14.46
- 5.5°C	3.74 10^{-3}	0.0337	13.94
- 20.0°C	3.95 10^{-3}	0.0318	13.99
- 41.5°C	4.32 10^{-3}	0.0535	13.47
- 60.0°C	4.69 10^{-3}	0.0480	13.58

Tab.50.: Temperaturabhängigkeit der Photooxygenierung von 170

Aktivierungsparameter:

E_a = 1.45 kcal/Mol

$\Delta H^{\neq}$ = 0.88 kcal/Mol

$\Delta S^{\neq}$ = -24.9 cal/K Mol (286 K)

$\Delta G^{\neq}$ = 7.95 kcal/Mol (286 K)

(R- Wert : 0.885)

2-Methyl-2-penten 202 :

t(°C)	1/T(K^{-1})	ß(M)	ln k_r
+ 13.5°C	3.49 10^{-3}	0.0264	14.18
- 10.0°C	3.80 10^{-3}	0.0367	13.85
- 30.0°C	4.12 10^{-3}	0.0510	13.52
- 42.5°C	4.33 10^{-3}	0.0629	13.31
- 50.0°C	4.48 10^{-3}	0.0703	13.20
- 60.0°C	4.61 10^{-3}	0.0785	13.09

Tab.51.: Temperaturabhängigkeit der Photooxygenierung von 202

Aktivierungsparameter: R- Wert : 0.998

E_a = 1.94 kcal/Mol

$\Delta H^{\neq}$ = 1.37 kcal/Mol

$\Delta S^{\neq}$ = -23.52 cal/K Mol (286 K)

$\Delta G^{\neq}$ = 8.10 kcal/Mol (286 K)

Alle ß-Werte beruhen auf vier unabhängigen Messungen bei je einer Temperatur in Aceton ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) der v_o-Wert war bei allen Messungen unabhängig von der Temperatur, dies bestätigt den Literatur-E_a-Wert von 0 kcal/Mol für die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 2,5-Dimethylfuran (Lit.153,154).

Die von mir bestimmten E_a und $\Delta S^{\neq}$- Werte stimmen überzeugend mit den Literaturwerten (Lit.152,153) überein : Literaturwerte für 170 : E_a: 1.6 kcal/Mol ; $\Delta S^{\neq}$= -26.2 e.u. (in Methanol).

Die Frage war nun, ob auch die Produktverhältnisse der En- Reaktion sich durch Veränderung der Temperatur beeinflussen lassen.

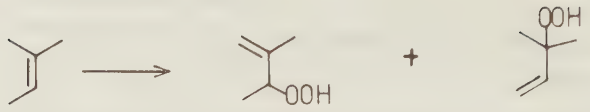
Bei Raumtemperatur reagiert 2-Methyl-2-buten 170 sowie 2-Methyl-2-penten 202 annähernd gleich schnell zum sekundären Hydroperoxid (173 bzw 216) wie zum tertiären Hydroperoxid (174 bzw. 215). Bei Veränderung der Temperatur kann ein deutlicher Einfluß auf das Produktverhältnis festgestellt werden:

T	Solvent	%173	%174	/	%216	%215
+ 13°C	Aceton	45	55		53	47
- 5°C	"	44	56		50	50
- 20°C	"	43	57		49	51
- 30°C	"	42	58		-	-
- 50°C	"	-	-		46	54
- 60°C	"	40	60		-	-
- 80°C	CF_2Cl_2	38	62		44	56
-100°C	"	36	64		41	59
-130°C	"	33	67		37	63

Tab.52.: Temperaturabhängigkeit der Produktbildung bei der Photooxygenierung von 170 und 202.

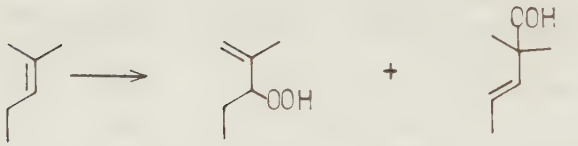
Aus Tabelle 52 und den zuvor ermittelte Aktivierungsparametern für die En-Reaktion von 170 und 202 können die Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien für die Bildung von sekundären und tertiären Hydroperoxiden errechnet werden.

Es ergeben sich folgende Daten:



E_a = 1.65 kcal/Mol	E_a = 1.29 kcal/Mol
$\Delta H^{\ddagger}$ = 1.08 kcal/Mol	$\Delta H^{\ddagger}$ = 0.72 kcal/Mol
$\Delta S^{\ddagger}$ =-25.87 cal/K Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ = -26.71 cal/K Mol
$\Delta G^{\ddagger}$ = 8.48 kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ = 8.36 kcal/Mol

$\underline{\Delta\Delta G^{\ddagger} = 0.12 \text{ kcal/Mol}}$



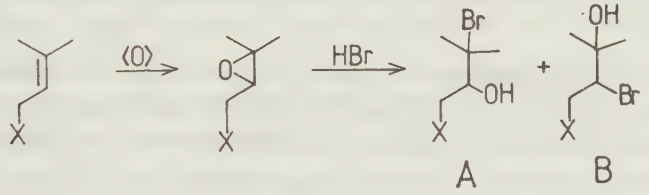
E_a = 2.26 kcal/Mol	E_a = 1.64 kcal/Mol
$\Delta H^{\ddagger}$ = 1.69 kcal/Mol	$\Delta H^{\ddagger}$ = 1.07 kcal/Mol
$\Delta S^{\ddagger}$ =-23.47 cal/K Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ =-24.07 cal/K Mol
$\Delta G^{\ddagger}$ = 8.40 kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ = 7.94 kcal/Mol

$\underline{\Delta\Delta G^{\ddagger} = 0.46 \text{ kcal/Mol}}$

VIII.7. Protonierte Epoxide als Modelle für eine Perepoxid-Zwischenstufe

Um den Substituenteneinfluß auf die Richtungder Ringöffnung in Dreiringen mit positiviertem Sauerstoff zu untersuchen, wurde die HBr-Addition an Epoxide der Monoolefine 170,202,230 und 247 untersucht.

Die Epoxide 248-251 wurden nach Standardvorschrift (p-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid) dargestellt und bei 0°C in CCl_4 mit gasförmigen HBr umgesetzt. Die Produktverhältnisse zwischen sekundärem 2-Bromoalkohol (Produkt einer Markovnikov-gesteuerten Ringöffnung) und tertiären 2-Bromoalkohol(Produkt einer anti-Markovnikov-gesteuerten Ringöffnung) wurden dann sofort durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

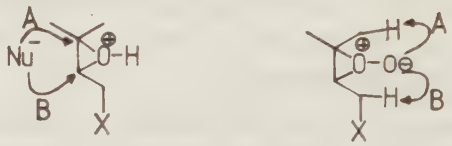


Ergebnisse:

X =	% A	% B	% A/ % B
H	252: 65%	253: 35%	1.86
CH_3	254: 71%	255: 29%	2.45
C_6H_5	256: 78%	257: 22%	3.55
OC_6H_5	258: 93%	259: 7%	13.38

Tab. 53.: Produktverhältnisse bei der Ringöffnung von Epoxiden mit HBr

Die bei dieser Reaktion primär entstehenden protonierten Epoxide stellen ein gutes Modellsystem für eine potentielle Perepoxidzwischenstufe bei der En-Reaktion dar.



Bei einer nicht-synchronen Öffnung des positivierten Epoxidringes wäre vor allem die Stabilisierung bzw. Destabilisierung einer positiven Partialladung an den Kohlenstoffzentren des Dreirings für die Produktselektion verantwortlich. Demzufolge sollte die HBr-Addition und die Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion zu ähnlichen Produktverhältnissen führen.

Wie Tabelle 54 zeigt, trifft dies bei den untersuchten Systemen nicht zu. Während die HBr-Ringöffnung der Epoxide zu Markovnikov-dirigierten Produkten führt, verhält sich die Produktbildung bei der En-Reaktion mit $^1O_2$ substituentenunabhängig. Die Annahme einer ausgeprägten Perepoxid-Zwischenstufe wird diesen Ergebnissen nicht gerecht.

X =	HBr-Öffnung (% A / % B)	En-Rkt. mit $^1O_2$ (% A / % B)
H	1.86	0.88
CH_3	2.45	1.08
C_6H_5	3.55	0.88
OC_6H_5	13.38	0.78

Tab.54.: Vergleich der Produktverhältnisse bei der HBr-Öffnung von Epoxiden mit der $^1O_2$-En-Reaktion

VIII.8. Zusammenfassung

(1) Die En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ist nur schwach lösungsmittelabhängig. Das Dipolmoment des aktivierten Komplexes beträgt im Mittel 2 Debye. Die Ladungstrennung im Übergangszustand ist nur schwach ausgeprägt. Die Geometrie des Übergangszustandes kann durch eine Perepoxidstruktur beschrieben werden.

(2) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird durch die HOMO(Olefin)-LUMO($^1O_2$)- Wechselwirkung bestimmt. Sekundärorbitaleffekte stabilisieren den syn-Angriff an die dialkylsubstituierte Seite des Olefins vor dem anti-Angriff an die monosubstituierte Seite des Olefins.

(3) Die Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion weist nur äußerst geringe Aktivierungsenthalpien (1-2 kcal/Mol), aber unwöhnlich hohe negative Aktivierungsentropien (um -23 e.u.) auf.

(4) Die Annahme einer Perepoxid-Zwischenstufe ist wegen des geringen Solvenseinflusses und des fehlenden Markovnikov-dirigierenden Effektes nicht gerechtfertigt.

(5) Elektronische Substituentenfaktoren spielen bei der Produktselektion der En-Reaktion nur eine untergeordnete Rolle.

Resumée: Die En- Reaktion von Monoolefinen mit Singulett-Sauerstoff kann zwanglos als eine konzertierte Reaktion über einen Perepoxid- ähnlichen Übergangszustand erklärt werden. Tatsachen, die die Annahme einer relativ stabilen perepoxidischen Zwischenstufe nahelegen, sind nicht erkennbar.

IX. Der Sensibilisator als Löscher von $^1O_2$

Wird eine Lösung von 500 mg TPP in 120 ml CCl_4 zwei Stunden mit kurzwelligem Licht bestrahlt, so verfärbt sich diese zuvor dunkelrote Lösung grün. Dieser Effekt tritt allerdings nur auf, wenn unter Sauerstoff belichtet wird. Dieser nun grüne Farbstoff kann durch Abziehen des Lösungsmittel isoliert werden. Sein UV-Spektrum zeigt eine neue Absorptionslinie bei 480 nm, die Struktur dieser Verbindung konnte allerdings von mir nicht bestimmt werden. Die CH-Analyse zeigt, daß TPP teilweise oxidiert wurde. Bei Zugabe von Aceton zu diesem grünen 'TPP' trat schlagartig die ursprüngliche rote TPP-Farbe auf, und im UV-Spektrum verschwand die 480 nm-Linie.

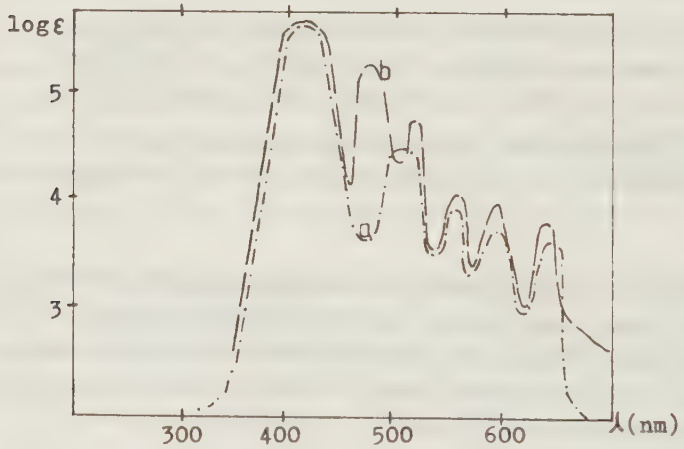


Abb.75.: UV-Spektren von a) TPP in CCl_4
b) TPP nach 2 Stunden Bestrahlung

Wird TPP in CCl_4 mit längerwelligem Licht ($480<\lambda<570$nm) belichtet, so verändert sich der Farbstoff selbst nach 12-stündiger Bestrahlung nicht.

Allerdings löscht TPP unter diesen Bedingungen den erzeugten Singulett-Sauerstoff sehr effizient, nämlich mit Löschkonstanten um $2 \cdot 10^7$ l/Mol sec (siehe die vorhergehenden Kapitel). Nur Reaktionen, die wesentlich schneller als die Löschreaktion sind (so die Singulett-Sauerstoff-Addition an 2,5-DMF mit $2 \cdot 10^8$ l/Mol sec), zeigen keine Abhängigkeit von der TPP-Konzentration.

Farbstoffe als Löscher von Singulett-Sauerstoff wurden in den letzten Jahren von einigen Arbeitskreisen erkannt: so von Tanielian et al. mit Chlorophyll a ($k_q^S = 1 \cdot 10^9$ l/Molsec siehe Lit.155.), von Peters und Rodgers mit Acenaphtenon (Lit.156) und von Cox und Witten mit Protoporphyrin IX ($k_q^S = 8.5 \cdot 10^6$ l/Mol·sec- siehe Lit.157).

Erstaunlicherweise verhält sich TPP nicht einheitlich als Löscher: in CCl_4, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 löscht TPP $^1O_2$ annähernd gleich schnell mit $k_q^A = 1\text{-}3 \cdot 10^7$ l/Mol sec. In Benzol wurde allerdings keine Löschreaktion beobachtet, was bedeutet, daß die Löschreaktionskonstante kleiner als $1 \cdot 10^5$ l/Mol sec sein muß.

X. En-Reaktionen mit N-Phenyl-1,3,4-triazolin-2,5-dion - ein Vergleich mit Singulett-Sauerstoff-Reaktionen

X.1. Literatur

Ähnliche Zwischenstufen wie für die Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion werden auch für die En-Reaktion mit N-Phenyl-1,3,4-triazolin-2,5-dion (PTAD) diskutiert:
(a) die Aziridiniumimid-Zwischenstufe von Seymour und Greene (Lit.158) aufgrund analoger Isotopeneffekte (siehe Kap.VIII.1.)
(b) die Charge-Transfer-Zwischenstufe von Magnus et al. (Lit.159) aufgrund von Regioselektivitätsphänomenen.
(c) die Zwitterion-Zwischenstufe von Koerner von Gustorf (Lit.160).

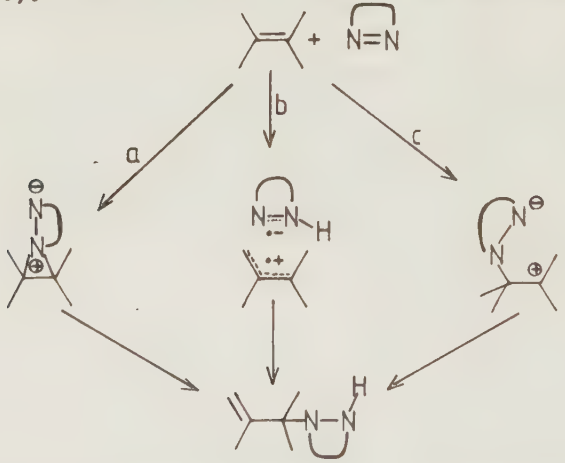
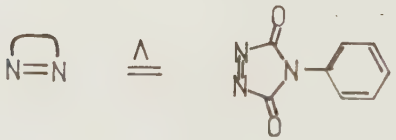
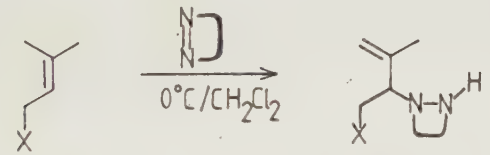


Abb.76.: Diskutierte Mechanismen der En-Reaktion mit PTAD



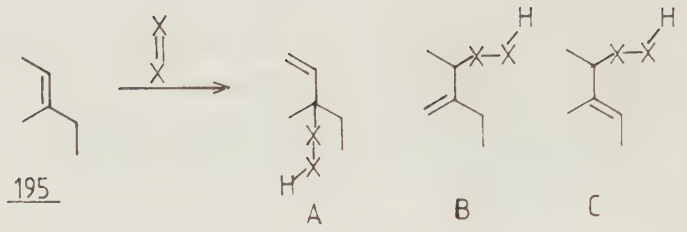
X.2. Produkte der En-Reaktion mit PTAD

Wird PTAD in Methylenchlorid bei 0°C mit äquimolaren Mengen der trisubstituierten Olefine 170, 202 oder 230 umgesetzt, so entsteht in allen Fällen nur ein Produkt: das sekundäre Urazolderivat 260-262. Diese En-Reaktion verläuft also ausschließlich zum Markovnikov-Produkt, eine Tatsache, die sich mit der Annahme einer Aziridiniumimid-Zwischenstufe nur schwer vereinigen läßt.



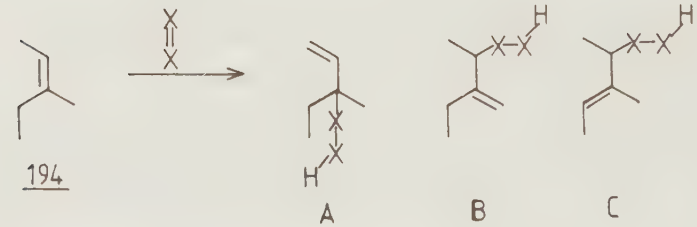
X=		
H	170	260
CH_3	202	261
C_6H_5	230	262

In Tabelle 54 werden die Produktverhältnisse der Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion und der PTAD-En-Reaktion mit den Olefinen 194 und 195 verglichen. Es ist festzustellen, daß in der PTAD-Reaktion ebenfalls wieder nur die Markovnikov-Produkte entstehen, der 'syn'- Effekt, der bei der Photooxygenierung beobachtet wird, tritt bei der PTAD-Addition nicht auf; hier werden die Produkte statistisch gebildet.



	A	B	C
195 + $^1O_2$	52%	48%	0%
195 + PTAD	0%	60%	40%
194 + $^1O_2$	63%	31%	10%
194 + PTAD	0%	50%	50%

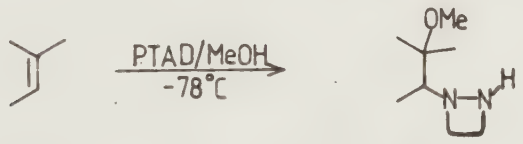
Tab.54.: Vergleich der Produktverhältnisse bei der PTAD und der Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion



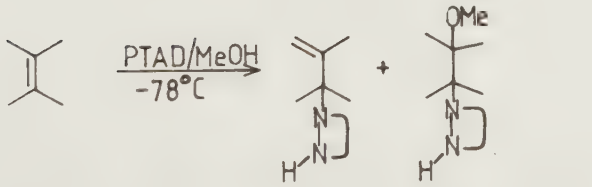
X.3. PTAD-En-Reaktion in Methanol- Isolierung eines Abfangproduktes

Wird PTAD bei -78°C in Methanol mit 170 umgesetzt, so kann ausschließlich das Methanol-Addukt 265 isoliert werden. 265 entsteht nicht durch Addition von Methanol an 260 : selbst mehrstündigen Rühren von 260 in Methanol führt nicht zur Bildung von 265. Auch bei der Umsetzung von 202 und 176 entstehen hauptsächlich die Methanol-Addukte 266 und 267 neben geringen Mengen En-Produkten 261 und 268.

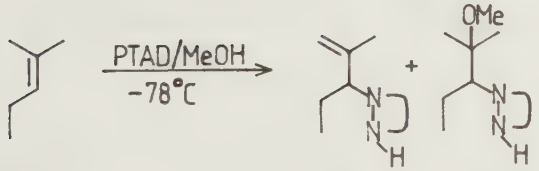
Alle Produkte konnten vollständig charakterisiert werden (NMR,MS,CH-Analyse).



170 265



176 268 267 (ca.70%)



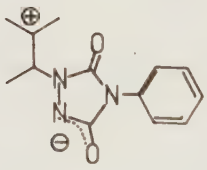
202 261 266 (ca.75%)

Vergleicht man nun PTAD-En-Reaktion mit der Singulett-Sauerstoff-En-Reaktion, so kommt man zu folgenden Ergebnissen:

(a) die PTAD-Reaktion verläuft regioselektiv zu den den Markovnikov-Produkten, die $^1O_2$- En-Reaktion nicht.

(b) die PTAD-Reaktion verläuft über eine abfangbare Zwischenstufe; bei der $^1O_2$- En-Reaktion konnte kein Zwischenprodukt abgefangenwerden.

(c) Während die PTAD-Reaktion eindeutig zweistufig, wahrscheinlich über ein Zwitterion 268 verläuft, kann die Singulett-Sauerstoff-Reaktion am besten als konzertiert (eventuell über einen Perepoxid-ähnlichen Übergangszustand) beschrieben werden.



268

(d) Es erscheint evident, daß immer dann Abfangreaktionen eine Chance bekommen, wenn in der Zwischenstufe mesomere Ladungsstabilisierung auftreten kann : bei der En-Reaktion mit PTAD in 268 (Stabilisierung des Anions); bei der En-Reaktion von $^1O_2$ mit 1,3-Dienen in 148 (siehe S.122)(Stabilisierung des Kations).

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeines

I.1. Physikalische Meßgeräte:

^{1}H-NMR-Spektrometer:
Die folgenden Spektrometer wurden verwendet :
Varian A 60, Varian EM 360 für Messungen bei Raumtemperatur. Lösungsmittel : $CDCl_3$ oder CCl_4 , Tetramethylsilan als interner Standard.
Varian XL 100, Bruker WP 80 für Messungen bei Raum- und Tieftemperatur. Lösungsmittel : $CDCl_3/CFCl_3$ oder 1:1:1 - Mischungen aus $CDCl_3/CFCl_3/CF_2Cl_2$, Tetramethylsilan als interner Standard. (*)

^{13}C-NMR-Spektrometer:
Bruker WP 80 , Varian XL 100 für Messungen bei Raum- und Tieftemperatur. Lösungsmittel : $CDCl_3$, $CFCl_3$, CD_3CN und Mischungen aus diesen Lösungsmitteln. Tetramethylsilan diente als interner Standard. (*)

Massenspektrometer: AEI MS 902.

IR-Spektrometer: Leitz Modell III, Perkin-Elmer 125.

UV-Spektrometer: Zeiss Modell PMQ II.

Osmometer: Mechrolab Modell 301 A

(*): chemische Verschiebungen sind generell in ppm auf der δ-Skala angegeben

I.2. Herkunft der kinetischen Daten

I.2.1. Die kinetische Apparatur

Eine ausführliche Beschreibung der kinetischen Apparatur ist in Lit.131 nachzulesen. Hier sei nur noch kurz einmal das Messprinzip erläutert:

Nach dem Prinzip der handbetriebenen Gasbürette wird ein Niveaugefäß A, dem Gasverbrauch der Reaktion entsprechend, durch einen Spindelmechanismus angehoben und ersetzt den bei der Oxidation verbrauchten Sauerstoff bei konstantem Druck. Das wassergefüllte Niveaugefäß A ist mit einem Gewindearm an der Spindel B, die vom Getriebemotor C gedreht wird, befestigt. Die der Bürettenlänge entsprechende Meßstrecke ist durch zwei Endabschalter begrenzt, die verstellbar befestigt sind.

Mit einem am Gewindearm angebrachten Kontakthebel wird von dem zur Spindel und der Bürette parallel stehenden Widerstand D (ca. 6000 Windungen Konstantandraht 0.2 mm) eine der jeweiligen Bürettenfüllung proportionale Spannung abgegriffen. Diese Spannung wird auf einem nachgeschalteten Flachschreiber E registriert. Alternativ kann die Spannung auch über einen A/D-Wandler direkt an eine Rechnereinheit gegeben werden (Programm zur Auswertung im Anhang).

Zur Steuerung der Nachführvorrichtung wird ein optoelektronischer Kontaktgeber verwendet. Im Falle eines Gasverbrauchs baut sich in der geschlossenen Apparatur ein geringer Unterdruck auf, der ein Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels in der Gasbürette und im U-Manometer F bewirkt. Dadurch wird der Kontakt der am Manometer befindlichen Lichtschranke unterbrochen. Durch ein nachgeschaltetes Relais wird der Getriebemotor zugeschaltet, der durch Nachfahren des Niveaugefäßes A den Unterdruck wieder ausgleicht.

Dimensionierung der Messung:

Die von mir entwickelte Messzelle hat ein optimales Füllvolumen von 25 ml. Höhere Volumina erschweren die Sauerstoff-Nachlösung, geringere Volumina zeigen ein zu großes Totvolumen und deshalb Rühr- und Belichtungsprobleme. Gerührt wird mit einem Ika-KMO 2- Magnetrührer, optimal mit 1500 U/min. Die Lichtquelle stellt eine 150 Watt-Halogenlampe, der Wellenlängenbereich wird mit einem Hoya-Bandenfilter zwischen 470nm und 580 nm eingestellt. Die Substratkonzentrationen werden bei Benützung der 50 ml- Bürette zu $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/25 ml gewählt, bei Benützung der 10 ml Bürette zu $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/25 ml. Die gesammte Messanordnung wird mit einem JULABO P-Thermostat auf 13+/- 0.1 °C gekühlt. Mit einem LAUDA- UK 60 SDW-Ultrakryostat können auch Temperaturen zwischen 0°C und -60°C eingestellt werden.

I.2.2. Durchführung einer Standardmessung

Zu Beginn einer Messung wird die gesamte Messanordung auf 13°C gekühlt. Dann wird eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung von 2,5-Dimethylfuran (DMF) in den jeweiligen Lösungsmittel eingefüllt. Die gesamte Messanordnung wird nun 3-4 Minuten mit Sauerstoff gefüllt und die Belichtungslösung mit Sauerstoff gesättigt. Dann wird die Apparatur von der Außenatmosphäre abgeschlossen und die Einstellung des Dampfdrucks abgewartet. Dann wird die Lichtquelle geöffnet, und der v_0-Wert registriert. Anschließend wird analog der Akzeptor im gleichen Lösungsmittel vermessen.

- Abbildung 77 : Kinetikapparatur
- Abbildung 78 : Belichtungszelle

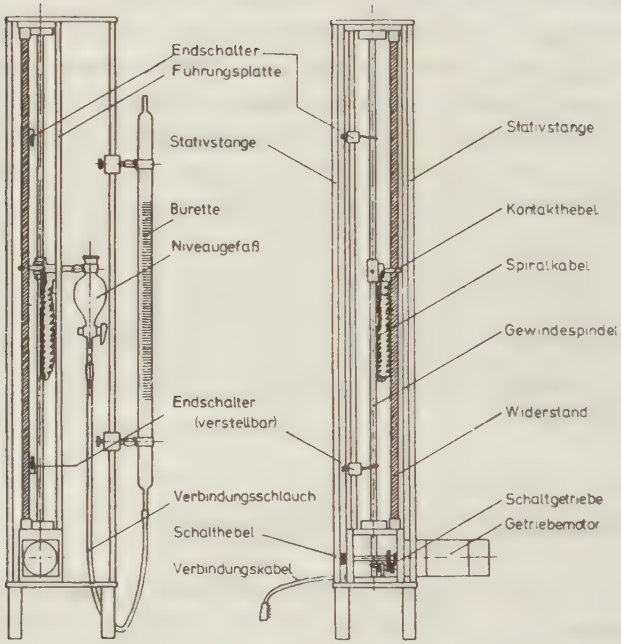


Abb.77a.: Nachführvorrichtung für die Gasbürette (nach Lit. 131)

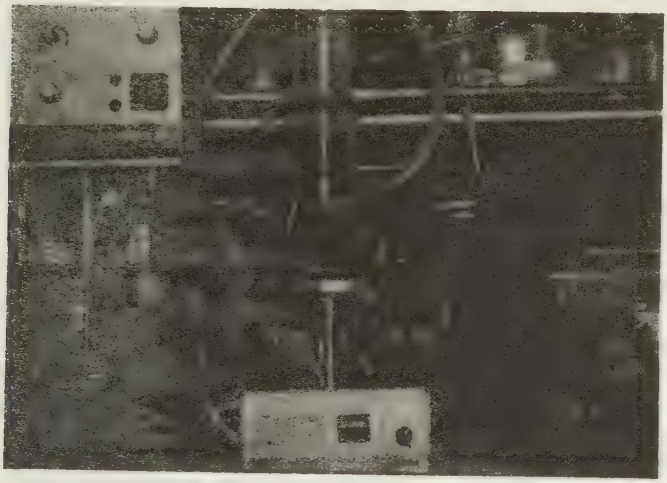


Abb.77b,78: Kinetikapparatur und Belichtungszelle

I.2.3. Auswertung einer Standardmessung

Die vom Flachschreiber registrierte Kurve wird in eine endliche Zahl von zeitgleichen Abschnitten zerlegt, und über ein Rechnerprogramm die 1/[A] und v_0/v- Werte für jeden Punkt berechnet. Lineare Regression ergibt den s-Wert (siehe III.2.).

Die Sensibilisatorkonzentration wird routinemäßig von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l variiert und so die Abhängigkeit der s-Werte von der Sensibilisatorkonzentration ermittelt. Extrapolation auf eine Sens.-Konzentration von 0 ergibt den ß-Wert für einen Akzeptor in einem Lösungsmittel.
Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse basieren auf der Auswertung von 1630 kinetischen Messungen.

I.2.4. Fehlerbetrachtung:

Die zu berücksichtigenden Meßfehler sind im einzelnen:

- cm-Ablesung der Schreiberkurve +/- 0.3 mm
- Umrechnungsfaktor cm - ml +/- 0.003 ml/cm
- Volumenfehler Lösungsmittel +/- 0.1 ml
- Einwaagefehler +/- 0.1 mg
- Temperaturfehler +/- 0.1 °C
- Luftdruckschwankung +/- 1 Torr

Eine Fehlerabschätzung nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt einen Gesamtmessfehler von 5-8% für alle nach dieser Methode bestimmten ß-Werte.

I.3. Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel waren puriss.p.a. (Fluka) und wurden bis auf Chloroform ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chloroform wurde unmittelbar vor Benutzung über eine Säule mit neutralen Aluminiumoxid chromatographiert.

I.4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

Sensibilisatoren: TPP wurde nach Lit.161,162 sythetisiert und gereinigt. RB (Ega) wurde mit Methanol extrahiert. p-RB (Hydron) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Akzeptoren: 2,5-Dimethylthiophen (78) wurde nach Lit.163 synthetisiert. Sonst wurden alle Akzeptoren (Furane,Pyrrole, 1,3-Cyclohexadien,acyclische Diene) käuflich erworben und destillativ gereinigt. Benzvalen (150) wurde von Herrn D. Schlüter (Arbeitskreis Prof. Dr. G. Szeimies) zur Verfügung gestellt. Monoolefine wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert (siehe theoretischer Teil).

I.5. Präparative Photooxygenierungen

I.5.1. Bei 13°C

Für präparative Photooxygenierungen bei 13°C wurde eine Gerstel-Belichtungs- und Registrierapparatur benützt. Ansatzgröße war hierbei 20-50 mmol/150 ml Lösungsmittel. Lichtquelle: 150 Watt-Hochdruck-Hg-Lampe (Philips) Filter: cut-off-Filter (GWV $\lambda > 283$ nm).

I.5.2. Bei tiefen Temperaturen (-60°C bis -140°C)

Für präparative Photooxygenierungsansätze bei tiefen Temperaturen wurde eine Lösung des Akzeptors in 25 ml $CDCl_3$/$CFCl_3$ (1:1) oder in 25 ml $CDCl_3/CFCl_3/CF_2Cl_2$ (verschiedene Mischungen) in einem 50 ml Dreihalskolben mit Sauerstoffzufuhr und aufgesetzten Blubberer mit einer 500 Watt Halogen Argaphoto (Philips) - Lampe bestrahlt. Tiefe Temperaturen wurden entweder durch Trockeneis/Aceton oder durch Pentan/flüssiger Stickstoff- Bäder erhalten. Temperaturen um die -140°C wurden durch Propan/flüssiger Stickstoff- Bäder erhalten. Die Belichtungslösungen wurden periodisch ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht und so der Umsatz an Sauerstoff ermittelt.

V O R S I C H T

Die Bindungsenergie einer O-O-Einfachbindung beträgt im Mittel 33 kcal/Mol. Diese Eigenschaft spiegelt sich im thermischen Verhalten sowohl von sekundär-Ozoniden, Endoperoxiden, 1,2-Dioxetanen als auch von Hydroperoxiden und Silahydroperoxiden wieder. Alle Verbindungen neigen unter mehr oder weniger definierbaren Bedingungen zur Explosion. So führte zum Beispiel die Zersetzung des sekundär-Ozonides 8 (Produkt der Photooxygenierung von 2,5-Dimethylfuran) bei Raumtemperaturen (ca. 2,5 g 8) zur totalen Zerstörung einer Destillationsapparatur. Alle diese Verbindungen, aber auch peroxidische Folgeprodukte sollten nur unter den größten Sicherheitsmaßnahmen (Schutzscheibe etc.) gehandhabt werden.

II. Photooxygenierung von Furanen

II.1. Furan 5

2,3,7-Trioxa-bicyclo-[2.2.1]- hept-5-en 6

Eine Lösung von 340 mg 5 (5 mmol) und 5 mg TPP in einer Mischung aus 10 ml $CFCl_3$ und 5 ml $CDCl_3$ wurde 3 Stunden belichtet. Während der Belichtung wurde trockener Sauerstoff durch die Lösung geblubbert und die Lösung auf -78°C gekühlt. Die Lösung wurde periodisch (alle 30 Minuten) mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht. Nach 2 Stunden war die Umsetzung vollständig. Nach einer zusätzlichen Stunde Rühren bei -50°C fiel das Ozonid 6 in Form farbloser Kristalle aus. Diese wurden mittels einer auf -60°C gekühlten Glasfritte abfiltriert. 6 zersetzte sich bei Temperaturen über -15°C heftig, und wurde deshalb bei -60°C in $CDCl_3$ umgelöst.

^{1}H-NMR($CDCl_3$/$CFCl_3$)(-50°C): δ = 6.24(s,2H); 6.38(s,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$/$CFCl_3$)(-50°C): δ = 102.98(d); 131.39(d)

2,3:4,5-Diepoxy-2,3,4,5-tetrahydrofuran 9

2,5 mmol 6 wurden in 25 ml CCl_4 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Feststoff zurück, der bei 70-80°C/0.2 Torr sublimiert werden konnte. Ausbeute: 85 mg (34%).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3.75(s,2H); 5.50(s,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 50.01(d,2C); 91.02(d,2C).

MS: 100(M^+), 83(100%), 55(80%), 29(40%).

IR: 3450(s)cm^{-1}, 2920(s)cm^{-1}, 1800(w)cm^{-1}, 1725(w)cm^{-1}, 1625(w)cm^{-1}

Smp.: 110-114°C (unter Zersetzung)

$C_4H_4O_3$:	Gef.:	C 47.49%	Ber.: C 48.01%
		H 4.08%	4.03%

3,4-Epoxy-butyrolacton 10

Eine Lösung von 500 mg 6 (7 mmol) in 150 ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten waren im ^{1}H-NMR-Spektrum die Signale von 6 vollständig verschwunden. 6 war vollständig in 9 und 10 umgewandelt worden (im Verhältnis 62%:38%). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde bei 50-55°C(Bad)/0.3 Torr 160 mg (22%) eines farblosen Öls destilliert.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.80(d,2H); 3.87(dt,1H); 5.61(d,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 33.14(t); 51.13(d); 79.05(d); 173.47(s)

$C_4H_4O_3$	Gef.:	C 48.23%	Ber.:	C 48.01%
		H 4.11%		H 4.03%

4-Hydroxy-butanolid 11

Eine Lösung von 2 g 5 (20,8 mmol) in 150 ml Methanol ($2\cdot10^{-4}$ molare Lösung von RB) wurde 8 Stunden bei 13°C bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert und ergab 1,1 g 11 (53%).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 5.68(s,OH); 6.19(d,1H,J=5.1Hz);
6.24(s,1H); 7.36(d,1H,J=5.1Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 99.53(d); 124.12(d); 153.05(d); 172.34(s)

Smp.: 49-53°C(Lit.51a.: 55°C)

$C_4H_4O_3$	Gef.:	C 47.78%	Ber.:	C 48.01%
		H 4.05%		H 4.03%

4-Methoxy-butanolid 12

Eine Lösung von 1 mmol 6 in 25 ml $CHCl_3$ wurde auf -20°C gekühlt und mit 10 ml auf -20°C vorgekühltem Methanol versetzt. Dann wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und 1 Stunde gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des Methylformiats bei 30-32°C/730 Torr bleibt ein Mischung aus 44% 10, 21% 11 und 35% 12 zurück. Destillation bei 45-48°C/0.1 Torr gab 22% 12 als ein farbloses Öl.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3.41(s,3H); 5.73(dd,1H,J_1=1 Hz, J_2 = 1.2 Hz); 6.13(dd, 1H, J_3= 5.2 Hz, J_2 = 1.2 Hz); 7.09(dd, 1H, J_3 = 5.2 Hz, J_1 = 1 Hz).

$C_5H_6O_2$ Gef.: C 52.73% Ber.: C 52.63
H 5.21% H 5.26%

Die Butanolide 13 und 14 wurden analog dargestellt. Ihre ^{1}H-NMR-Spektren wurden aus den Produktmischungen abgeleitet. Eine Isolierung in Substanz wurde nicht durchgeführt.

4-Ethoxy-butanolid 13

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.23(t,3H, J = 7 Hz); 3.63(m,2H); 5.65 (s,1H); 6.03 (d,1H,J= 4 Hz); 7.22 (d,1H, J = 4 Hz).

4-iso-Propyloxy-butanolid 14

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.21(d,6H, J= 6.5 Hz); 3.99 (m,1H); 5.64(s,1H); 6.16(d,1H, J= 5.6 Hz); 7.28 (d,1H, J= 5.6 Hz).

II.2. 2,5-Dimethylfuran 7

1,4-Dimethyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 8

500 mg 7 (5.2 mmol) in 25 ml $CFCl_3$ wurden mit 500 mg polymer gebundenem RB versetzt und bei 13°C mit einer 150 Watt Halogenlampe unter Registrierung des Sauerstoffverbrauchs belichtet. Nach vollständiger Umsetzung wird der Farbstoff abfiltriert und das Lösungsmittel bei -15°C/0.1 Torr abgezogen. Durch Destillation bei 5°C/0.001 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle konnte reines, monomeres 8 erhalten werden. 8 zersetzt sich in diesen Mengen bei Raumtemperatur heftig. Mengen unter 100 mg konnten einige Zeit aufbewahrt werden. Alternativ wurde statt polymer gebundenem Farbstoff auch TPP in $CDCl_3$ oder in Mischungen aus $CDCl_3$ und $CFCl_3$ verwendet. Die zum vollständigen Reaktionsumsatz benötigten Zeiten wurden dann erheblich heruntergesetzt.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.70(s,6H,CH_3); 6.25(s,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 13.48(q,2CH_3); 112.34(s,2 $C_2\underline{C}O_2$); 124.12(d,2 -$\underline{C}$H=).

Molekulargewicht: 144 (osmom. in Benzol) Ber.: 128

$C_6H_8O_3$ (128) Gef.: C 56.25% Ber.: C 56.25%
H 6.30% H 6.29%

1,4,7,10,-Tetramethyl-2,3,8,9,13,14-hexaoxo-tricyclo-[8.2.1.1^{4,7}]-tetradeca-5,11-dien 15

1 g 7 (10.4 mmol) wurde in 80 ml Benzol und 40 ml Petrolether (40-80°C) nach Zugabe einer Spatelspitze TPP bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingeengt und mit 10 ml Ether und 10 ml Petrolether versetzt; von dem ausgefallenen Feststoff wurde abfiltriert. Durch Sublimation des Feststoffes bei 120-130°C/0.2 Torr konnte 300 mg 15 als gelbes Pulver erhalten werden. Smp.: 142°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.82(s,12 H); 6.34(s,4H).
Molekulargewicht: 254 (osmom. in Aceton) Ber.: 256

$C_{12}H_{16}O_6$	Gef.:	C 56.13%	Ber.:	C 56.25%
		H 6.42%		H 6.29%

2,5-Dimethyl-2,3:4,5-bisepoxy-2,3,4,5-tetrahydrofuran 16

Eine Lösung von 2 mmol 8 in 25 ml CCl_4 wurde 10 Minuten auf 60°C erwärmt. Einengen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes bei 10°C/10^{-5} Torr ergab 60 mg (23%) farbloses, flüssiges 16. 16 ist bei Raumtemperatur nur wenige Stunden stabil und verharzt dann schnell.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.58(s,6H); 3.42(s,2H).

$C_6H_8O_3$	Gef.:	C 56.31%	Ber.:	C 56.25%
		H 6.30%		H 6.29%

Wird eine Lösung des Dimeren 15 in CCl_4 (1%) 20 Minuten auf 60°C erwärmt, so zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum nur die Signale des Bis-epoxids 16 neben breiten Polymersignalen.

trans-3-Hexen-2,5-dion 17

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 8 in 26 ml Benzol wurde bei 0°C eine Lösung von 2.05 g Triphenylphosphin (7.8 mmol) in 15 ml niedrigsiedenden Petrolether zugetropft. Die Lösung wurde dabei warm und musste intensiv gekühlt werden. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende Feststoff bei 73-80°C/10 Torr sublimiert. Ausbeute: 620 mg (93%) farblose längliche Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 82-83°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.28(s,6H); 6.67(s,2H).
IR: 998 cm^{-1} (out of plane Def.-schwgg. trans-Olefin)

$C_6H_8O_2$	Gef.:	C 64.26%	Ber.:	C 64.27%
		H 7.33%		H 7.19%

cis-2,5-Dimethyl-2-hydroperoxy-5-methoxy-2,5-dihydrofuran 18

1 g 7 (10.4 mmol) wurde in 150 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) unter Sauerstoffzufuhr bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer abgezogen und der zurückbleibende, mit dem Farbstoff verunreinigte Rückstand aus Petrolether (40-80°C) umkristallisiert. Zur Darstellung von Einkristallen wurde 18 nach zweimaligen Umkristallisieren aus Petrolether noch einmal aus einer 2:1 Mischung aus Petrolether/Ether umkristallisiert. Das Produkt (farblose, transparente Nadeln) ist ca.4 Tage bei Raumtemperatur luftstabil, und kann bei -20°C unter Schutzgas beliebig lange aufbewahrt werden.
Ausbeute: 1.52 g (91%)
Smp: 79°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.47(s,3H); 1.53(s,3H); 3.33(s,3H,OCH_3); 5.99(AB-System, 2 olef.-H); 8.63(s,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 22.26(q); 25.11(q); 51.01(q); 111.55(s) 114.16(s); 131.64(d); 134.64(d)

IR: 3320,2995,960,880,772 cm^{-1}

$C_7H_{12}O_4$ Gef.: C 52.62% H 7.65% Ber.: C 52.49% H 7.55%

Analog wurden die Ethoxy- und iso-Propyloxy-Derivate dargestellt:

cis-2,5-Dimethyl-2-hydroperoxy-5-ethoxy-2,5-dihydrofuran 19

Ausbeute: 99% farbloses Öl

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.17(t,3H,J= 7 Hz); 1.49(s,3H); 1.55(s,3H); 3.62(m,O-$C\underline{H}_2$-); 5.95(AB-System, 2 olef.-H); 8.88(s,br.,OOH)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 15.51(q); 22.35(q); 25.59(q); 58.85(t); 111.22(s); 114.07(s); 131.33(d); 135.09(d).

IR: 3370,2990,950,865 cm^{-1}

$C_8H_{14}O_4$ Gef.: C 55.25% H 8.13% Ber.: C 55.16% 8.06%

cis-2,5-Dimethyl-2-hydroperoxy-5-iso-propyloxy-2,5-dihydrofuran 20

Ausbeute: 80% leichtgelbes Öl

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.13(d,3H,J = 6 Hz); 1.18(d,3H,J = 7 Hz); 1.50(s,6H); 4.11(qq,1H, J = 6 Hz, 7 Hz); 5.93(m,2H); 8.87 (s,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 22.35(q); 24.17(q); 24.32(q); 25.84(q); 65.64(d); 111.16(s); 114.09(d); 130.99(d); 135.54(d)

$C_9H_{16}O_4$ Gef.: C 57.21% H 8.69% Ber.: C 57.43% H 8.57%

II.3. 2-Methyl- und 2-Ethylfuran 21,23

1-Methyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 22

164 mg 21 (2.0 mmol) wurden in 25 ml CCl_4 ($1 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zum vollständigen Umsatz bei 13°C belichtet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte daraufhin ausschließlich die Signale des Endoperoxids 22. Abziehen des Lösungsmittels bei -30°C/0.001 Torr ergab ein farbloses Öl, das sich bei Temperaturen um die 0°C zersetzte. Aufnehmen dieses Öls bei -30°C in $CDCl_3$/$CFCl_3$ ergab bei -20°C NMR-spektroskopisch untersuchbare Lösungen.

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(33°C): δ = 1.79(s,3H); 6.15(m,2H); 6.31(m,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ = 13.08(q); 103.89(d); 111.92(s); 131.79(d(; 133.85(d).

1-Ethyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 24

400 mg 23 (4.2 mmol) wurden in 20 ml $CFCl_3$/ 5 ml $CDCl_3$ bei -78°C mit einer 500 Watt Halogenlampe bestrahlt. Dann wurde das Lösungsmittel bei -30°C/0.0001 Torr abgezogen und der Rückstand mit 2 ml $CDCl_3$ versetzt.

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ = 1.17(t,3H); 2.20(q,2H); 6.30(s,1H); 6.40(m,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ= 7.99(q); 20.21(t); 103.74(d); 114.77(s); 131.59(d); 132.81(d).

2-Methyl-2,3:4,5-bisepoxy-2,3,4,5-tetrahydrofuran 25

Eine Lösung von 170 mg 22 (1.5 mmol) in 25 ml CCl_4 wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Kurzwegdestillation bei 10-15°C/0.00001 Torr konnte ein farbloses Öl isoliert werden, das zu 90% mit 25 angereichert war. Weitere Auftrennung konnte wegen der großen Polymerisationstendenz von 25 nicht erreicht werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ= 1.62(s,3H); 3.42(m,1H); 3.52(m,1H); 5.25(d,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ= 16.66(q); 51.12(d); 54.91(d); 88.56(d); 99.23(s).

4-Methyl-3,4-epoxy-butyrolacton 26

26 tritt als Nebenprodukt bei der thermischen Zersetzung von 22 auf (ca.10%) und kann durch Destillation nicht angetrennt werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ= 1.55(s,3H); 2.85(s,br.,2H); 3.77(s,br.,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ= 15.33(q); 34.71(t); 56.18(d); 87.63(s); 173.83(s).

2-Ethyl-2,3:4,5-bisepoxy-2,3,4,5-tetrahydrofuran 27

Bei der Thermolyse von 350 mg 24 in 25 ml Methylenchlorid fallen laut ^{1}H-NMR-Spektrum 61% 27 und 39% 4-Ethyl-3,4-epoxybutyrolacton 28 an. Durch Kurzwegdestillation bei 0°C/0.00001 Torr konnte diese Mischung lösungsmittelfrei erhalten werden. Bei Raumtemperatur polymerisieren beide Komponenten sehr leicht.

^{1}H-NMR 27 ($CDCl_3$) : δ= 1.03(t); 1.97(q); 3.69(m,2H); 5.40(d,1H).

^{13}C-NMR 27 ($CDCl_3$): δ = 8.62(q); 23.35(t); 51.04(d); 54.01(d) 88.52(d); 102.33(s).

^{1}H-NMR 28 ($CDCl_3$): δ = 1.10(t); 2.01(q); 2.83(s,2H); 3.64(s,1H).

^{13}C-NMR 28 ($CDCl_3$): δ = 8.01(q); 21.77(t); 34.41(t); 54.89(d); 91.22(s); 173.69(s).

trans-3-Acetylacrolein 29

2 g 21 (24.3 mmol) wurden in 150 ml Benzol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) unter Sauerstoffzufuhr bei 13°C bis zur vollständigen Umsetzung bestrahlt. Die Belichtungslösung wurde dann auf 40 ml eingeengt und bei 0°C innerhalb einer Stunde zu einer Lösung von 7.86 g Triphenylphosphin (30 mmol) getropft. Die Lösung muß hierbei intensiv gekühlt werden. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde nochmals durch ein dichtes Filter gespült und dann destilliert.

Sdp.: 72-74°C/10 Torr
Ausbeute: 1.4 g (51%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.35(s,3H); 6.69(m,2H); 9.68(dd,1H).

$C_5H_6O_2$	Gef.:	C 61.41%	Ber.: C 61.22%
		H 6.08%	H 6.17%

trans-3-Propionylacrolein 30

300 mg 23 (3.15 mmol) wurden in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bei 13°C vollständig photooxygeniert. Diese Lösung wurde auf 5 ml eingeengt, in 10 ml Benzol aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von 1.24g (4.7 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml niedrigsiedenden Petrolether getropft. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde vom ausgefallenen Ph_3PO abfiltriert und der Rückstand destilliert.
Sdp.: 88-91°C/12 Torr ; Ausbeute: 270 mg (67%)

^{1}H-NMR 30($CDCl_3$): δ = 1.07(t,3H, J = 8 Hz); 2.22(q,2H, J =8 Hz); 7.15(m,2H); 9.85(dd,1H,CHO).

$C_6H_8O_2$	Gef.:	C 64.22%	Ber.:	C 64.27%
		H 7.41%		H 7.19%

cis-2-Hydroperoxy-5-methoxy-5-methyl-2,5-dihydrofuran 31

1.4 g 21 (17 mmol) wurden in 150 ml Methanol bis zum vollständigen Umsatz photooxygeniert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 25°C/10 Torr wurde der feste,rote (RB) Rückstand zweimal aus Petrolether umkristallisiert. Es fielen 2.2 g (88%) farblose Kristalle an, die an Luft ca. 2 Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden konnten.
Smp.: 80-82°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.54(s,3H); 3.23(s,OCH_3); 6.03(m,3H); 8.72(s,1H,OOH)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 25.81(q); 50.92(q); 109.53(d); 112.52(s); 126.58(d); 136.97(d).

$C_6H_{10}O_4$	Gef.:	C 49.37%	Ber.:	C 49.31%
		H 6.73%		H 6.89%

cis-2-Hydroperoxy-5-ethoxy-5-methyl-2,5-dihydrofuran 32

2.2 g 21 (26.8 mmol) wurden in 150 ml Ethanol (mit 1 g polymer gebundenem RB versetzt) unter Sauerstoffzufuhr bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Nach Einengen der Lösung auf 30 ml und Abfiltrieren des unlöslichen Farbstoffes, wird das restliche Lösungsmittel bei 10°C/10 Torr abgezogen. Die dabei ausgefallene gelbliche Kristallmasse wird zweimal aus Petrolether/Ether (4:1) umkristallisiert und ergab 3.9 g (92%) farblose Plättchen, die sich bereits nach 12 Stunden an Luft zersetzt hatten. 32 kann im Exsikator über Kieselgel mehrere Tage unzersetzt aufbewahrt werden.
Smp.: 74-76°C

^{1}H-NMR 32 ($CDCl_3$): δ = 1.16(t,3H); 1.54(s,3H); 3.48(m,2H,O-CH_2-); 6.02(m,3H); 8.67(s,1H,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 15.38(q); 26.08(q); 58.85(t); 109.47(d); 112.21(s); 125.93(d); 137.73(d).

$C_7H_{12}O_4$	Gef.:	C 52.64%	Ber.:	C 52.49%
		H 7.53%		H 7.55%

cis-2-iso-Propyloxy-5-hydroperoxy-2-methyl-2,5-dihydrofuran 33

1.6 g 21 (19.5 mmol) wurden in 150 ml iso-Propanol (mit 1 g polymer gebundenem RB versetzt) unter Sauerstoffzufuhr vollständig photooxygeniert. Nach Abfiltrieren des Farbstoffes wurde das Lösungsmittel bei 30-45°C/10 Torr abgezogen und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit kurz über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 3.1 g (92%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.02(d,3H,J= 9.4 Hz); 1.12(d,3H,J= 10 Hz); 1.57(s,3H); 4.02(m,1H, qq mit J = 10 Hz, 9,4 Hz); 6.06(m,3H); 8.65(s,br.,OOH)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 23.93(q); 24.26(q); 26.59(q); 65.33(d); 109.37(d); 112.13(s); 125.73(d); 137.97(d)

$C_8H_{14}O_4$	Gef.:	C 55.18%	Ber.:	C 55.16%
		H 7.93%		H 8.10%

4-Methoxy-4-methyl-butenolid 34

500 mg 21 (6.7 mmol) wurde in 25 ml Methanol (RB) vollständig photooxygeniert. Diese Lösung wurde dann zu einer Suspension von 1.11 g Vanadium-(V)-oxid in 50 ml Methanol getropft und 4 Stunden rückflußgekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen(30°C/10 Torr) und der Rückstand destilliert.

Ausbeute : 45%

Sdp.: 25-33°C/0.3 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.65(s,3H); 3.22(s,3H); 6.20(d,1H,J= 6 Hz); 7.26(d,1H,J= 6 Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 23.47(q); 51.26(q); 109.65(s); 124.03(d); 155.08(d); 170.44(s).

Analog wurde die Reaktion in EtOH und i-PrOH durchgeführt:

4-Ethoxy-4-methyl-butenolid 35

Sdp.: 89-91°C/12 Torr; Ausbeute: 33%

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.18(t,3H,J= 7 Hz); 1.65(s,3H); 3.42(2dq,2H); 6.13(d,1H,J= 5.3 Hz); 7.19(d,1H,J=5.3 Hz).

4-iso-Propyloxy-4-methyl-butenolid 36

Sdp.: 50-53°C(Bad)/0.3 Torr; Ausbeute: 52%

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.12(d,3H,J= 6 Hz); 1.17(d,3H,J= 6 Hz); 1.63(s,3H); 3.71(pseudo-sept.,1H); 6.17(d, 1H, J= 6.5 Hz); 7.21(d,1H, J= 6.5 Hz).

cis-2-Hydroperoxy-5-methoxy-5-ethyl-2,5-dihydrofuran 37

1.8 g 23 (18.7 mmol) wurden in 150 ml Methanol (1 g polymergebundenes RB) vollständig photooxygeniert. Nach Abfiltrieren vom Sensibilisator wurde das Lösungsmittel bei 20°C/10 Torr abgezogen und der rote Rückstand aus Petroether umkristallisiert. Es resultierten 2.89 g (96%) farblose Nadeln, die ca. 10 Stunden luftbeständig waren.
Smp.: 96-98°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.85(t,3H,J= 7 Hz); 1.83(q,2H,J= 7 Hz); 3.23(s,3H); 5.98(s,3H); 10.11(s,br.,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 7.99(q); 31.59(t); 50.76(q); 109.56(d); 115.46(s); 127.46(d); 135.60(d).

$C_7H_{12}O_4$ Gef.: C 52.62% H 7.29% Ber.: C 52.49% H 7.55%

cis-2-Ethyl-2-ethoxy-5-hydroperoxy-2,5-dihydrofuran 38

1.5 g 22 (15.6 mmol) wurden in 150 ml Ethanol (p-RB) vollständig photooxygeniert. Nach Abfiltrieren vom Sensibilisator wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 25°C/10 Torr abgezogen und der gelbe Rückstand rasch aus Petrolether umkristallisiert.
Ausbeute: 2.63 g (97%) farblose Plättchen (ca. 4-5 Stunden an Luft haltbar)
Smp.: 107-110°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.86(t,3H,J= 7 Hz); 1.17(t,3H, J= 7.2 Hz, O-CH_2-); 1.87(q,2H,J= 7 Hz); 3.49(2dq,2H); 5.97(s,1H); 6.00(s,2H); 9.78(s,br.,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 8.06(q); 15.39(q); 31.83(t); 58.70(t); 109.53(d); 115.19(s); 126.79(d); 136.33(d).

$C_8H_{14}O_4$ Gef.: C 55.27% H 7.99% Ber.: C 55.16% H 8.10%

cis-2-Ethyl-5-hydroperoxy-2-iso-propyloxy-2,5-dihydrofuran 39

1 g 23 (10.4 mmol) wurden in 150 ml iso-Propanol (p-RB) bei 13°C vollständig photooxygeniert. Nach Abfiltrieren vom Farbstoff wurde das Lösungsmittel bei 40-55°C(Schutzscheibe!)/10 Torr abgezogen und der Rückstand schnell auf 0°C abgekühlt. Es resultierten 1.90 g (97%) sauberes 39 als gelbes Öl.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ =0.84(t,3H,J= 7.4 Hz); 1.04(d,3H,J= 9 Hz); 1.12(d,3H,J= 10 Hz); 1.71(q,2H,J= 7.4 Hz); 3.89(qq,1H,J= 10 Hz, 9 Hz); 5.89(m,3H); 8.99(s,1H,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 8.14(q); 24.02(q); 24.61(q); 32.09(t); 65.41(d); 109.24(d); 112.61(s); 126.06(d); 137.12(d).

$C_9H_{16}O_4$ Gef.: C 57.47% H 8.79% Ber.: C 57.43% H 8.57%

II.4. Methoxyfuran 40

1-Methoxy-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 41

400 mg 40 (4.2 mmol) in 10 ml $CFCl_3$/ 5 ml $CDCl_3$ wurden unter Zusatz von 5 mg TPP bei -78°C 4 Stunden lang belichtet. Aus dieser Mischung wurde direkt das ^{1}H-NMR-Spektrum bei -70°C aufgenommen. Es tritt hierbei nur ein neues Methoxy-Signal auf. Die Substanz konnte in Lösung (Zersetzung in Substanz: unter -40°C) bis auf +20°C erwärmt werden, ohne daß neue Signale im Spektrum auftreten. Bei Raumtemperatur traten allerdings innerhalb von 3-4 Stunden mehrere neue Signale im Methoxy-H-Bereich auf.

^{1}H-NMR($CDCl_3$/$CFCl_3$)(-70°C): δ = 3.72(s,3H); 6.05(m,3H).

cis-2,2-Dimethoxy-5-hydroperoxy-2,5-dihydrofuran 42

200 mg 40 wurden in 25 ml Methanol bei 13°C (10 mg RB) bis zur vollständigen Photooxygenierung belichtet. Dann wurde auf ca. 2 ml eingeengt und das Produkt bei 10-22°C (Bad)/0.0001 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle destilliert. Ausbeute: 300 mg farbloses Öl (91%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3.59(s,3H); 3.75(s,3H); 5.94(d,1H,J= 11 Hz); 6.12(s,1H); 6.17(dd,1H,J= 11 Hz, 5.8 Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 51.79(q); 56.34(q); 102.44(d); 122.73(d); 140.63(d); 165.86(s).

$C_6H_{10}O_5$	Gef.:	C 44.78%	Ber.:	C 44.45%
		H 6.14%		H 6.22%

cis-2-Ethoxy-5-hydroperoxy-2-methoxy-2,5-dihydrofuran 43

160 mg 40 (1.63 mmol) wurden in 25 ml Ethanol (10 mg RB) gelöst und unter Sauerstoffzufuhr bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C/10 Torr wurde der Rückstand bei 30-40°C(Bad)/0.0001 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle destilliert. Es resultieren 210 mg (73%) farbloses Öl; nur wenige Stunden bei Raumtemperatur stabil.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.25(t,3H,J= 7.2 Hz); 3.73(s,3H); 3.80(2dq, 2H); 5.94(m,1H); 6.23(m,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 15.21(q); 51.70(q); 64.94(t); 101.35(d); 122.39(d); 141.06(d); 165.80(s).

$C_7H_{12}O_5$	Gef.:	C 47.60%	Ber.:	C 47.73%
		H 7.09%		H 6.86%

cis-2-Hydroperoxy-5-iso-propyloxy-5-methoxy-2,5-dihydrofuran 44

259 mg 40 (2.61 mmol) wurden in 25 ml iso-Propanol (mit 500 mg polymer-gebundenem RB versetzt) bei 13°C vollständig photooxygeniert. Abziehen des Lösungsmittels läßt 475 mg (98%) sauberes 44 als gelbes Öl zurück (Farbstoff wurde in dieser Reaktion zersetzt).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.19(d,3H,J= 11 Hz); 1.31(d,3H,J= 12 Hz); 3.73(s,3H,OCH_3); 4.13(qq,1H); 5.80-6.45 (m,3H); 9.14(s,br.,1H,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 22.17(q); 23.23(q); 51.67(q); 71.51(d); 71.51(d); 99.62(d); 121.76(d); 141.54(d); 165.86(s).

$C_8H_{14}O_5$ Gef.: C 50.17% H 7.63% Ber.: C 50.52% H 7.42%

II.5. Furfural 45 und 2-Methylfurfural 50

4-Hydroxy-butanolid 11 durch Furfural-Photooxygenierung:

2 g 45 (20.8 mmol) wurden in 150 ml Methanol nach Zugabe von 20 mg RB unter Durchleiten von Sauerstoff 8 Stunden bei 13°C bestrahlt. Der Farbstoff wurde dabei vollständig ausgebleicht. Das Lösungsmittel wurde daraufhin bei 50°C/10 Torr abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es fielen 1.1 g 11 (53%) an, die spektroskopische Ausbeute betrug 95 %.

4-Methoxy-butanolid 12 aus 4-Hydroxy-butanolid 11:

Eine Lösung von 1 g 11 in 100 ml Methanol wurde 10 Stunden rückflußgekocht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum traten neben den Signalen von 11 nun auch die Signale von 12 auf. Konversion: 55% 12 nach 10 Stunden refluxieren.

1-Methyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-4-aldehyd 51

330 mg 50 (3.0 mmol) wurden in 8 ml $CDCl_3$/ 13 ml $CFCl_3$ unter Zusatz von 4 mg TPP bei -78°C mit einer 500 Watt-Halogenlampe belichtet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum wurde daraufhin bei -72°C aufgenommen. 51 kann in Lösung bis auf 0°C aufgewärmt werden, ohne daß sichtbare Veränderungen des Spektrums auftraten. Über 0°C Probentemperatur veränderte sich das ^{1}H-NMR-Spektrum rasch. Es traten neue Signale bei 2.37(s),6.05(d,12Hz),6.67(d,12Hz) und 9.03(s) auf, die einem Umlagerungsprodukt nach Baeyer-Villiger zugeordnet werden könnten. Dieses Umlagerungsprodukt konnte aber nicht in Substanz isoliert werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$/$CFCl_3$)(0°C): δ = 1.98(s,3H); 6.50(d,1H,J= 5.6 Hz); 6.77(d,1H,J= 5.6 Hz); 9.83(s,1H).

Kurzwegdestillation einer $CDCl_3$-Lösung von 51 ergab ein farbloses Öl (Destillation bei 0-10°C/0.00001 Torr), das sich bei Temperaturen über 10°C heftigst zersetzt.

cis-2-Formyl-2-hydroperoxy-5-methyl-5-methoxy-2,5-dihydrofuran 52

100 mg 50 (0.91 mmol) wurden in 20 ml Methanol/RB bei -78°C 4 Stunden belichtet. Dann wurde die Lösung auf -10°C aufgewärmt, und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel bei -20- -15°C/0.0001 Torr abgezogen, der Rückstand in $CDCl_3$ aufgenommen und bei -50°C das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen:

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ = 1.92(s,3H); 3.46(s,3H); 6.38(d,1H, J= 4 Hz); 7.41(d,1H,J= 4 Hz); 9.44(s,1H,CHO).

Beim Auftauen der NMR-Probe von 52 traten um die 25°C zusätzlich die Signale von 34 und Ameisensäure auf. Bei 30°C war die Eliminierungsreaktion nach ca. 1.5 Stunden abgeschlossen.
Analog konnten bei der Photooxygenierung von 50 in Ethanol und iso-Propanol bei 13°C und nachfolgendem Abziehen des Lösungsmittels ausschließlich die Butanolide 35 und 36 isoliert werden.

II.6. Furfurol 55 und 2-Acetylfuran 56

1-Hydroxymethyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 57

200 mg 55 (2.95mmol) wurden in 10 ml $CFCl_3$/ 4 ml $CDCl_3$ unter Zusatz von 4 mg TPP bei -78°C mit einer 500 Watt-Halogenlampe bestrahlt. Die dabei ausfallenden Kristalle (leicht gelblich) wurden über eine auf -78°C gekühlte Fritte abgesaugt und sofort in $CDCl_3$ aufgenommen. Das bei -70°C aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum konnte der Verbindung 57 zugeordnet werden. 57 zersetzte sich in Mengen um die 100 mg bereits bei Temperaturen über -30°C unter Aufflammen und Verpuffung.

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(-70°C): δ = 4.30(m,br.,2H); 5.17(s,br.,1H,OH); 6.62(m,3H).

1-Acetyl-2,3,7-trioxa-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 58

220 mg 56 (2.0 mmol) wurden in 15 ml $CFCl_3$/ 6 ml $CDCl_3$ unter Zusatz von 5 mg TPP bei -78°C 5 Stunden mit einer 500 Watt-Halogenlampe belichtet. An der Kanüle, mit der Sauerstoff durch die Lösung geleitet wurde, schieden sich dabei schnell gelbliche Kristalle ab, die beim Entfernen momentan unter Entflammung verpufften. Das ^{1}H-NMR wurde direkt aus der Belichtungslösung heraus ohne vorherige Aufarbeitung aufgenommen.

^{1}H-NMR 58 ($CDCl_3/CFCl_3$)(-70°C): δ = 2.54(s,3H,$COCH_3$);
6.73(m,1H); 6.83(m,2H).
Beim Erwärmen der Probe über -15°C traten eine Vielzahl neuer Linien im ^{1}H-NMR-Spektrum auf, die nicht zugeordnet werden konnten.

II.7. 8 und tert.-Butanol

cis-4-Acetyloxy-3-buten-2-on 64

500 mg 7 (5.2 mmol) wurden in einer Mischung aus 18 ml tert.-Butanol und 7 ml Chloroform unter Zusatz von 500 mg polymer-gebundenem RB bis zum vollständigen Umsatz photooxygeniert. Nach Abfiltrieren des Farbstoffes und Abziehen des Lösungsmittels bei 25°C/10 Torr konnten bei 67-70°C/12 Torr 440 mg 64 (67%) destilliert werden (gelbes Öl).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.29(s,3H); 2.41(s,3H); 5.45(d,1H,J= 7 Hz);
7.60(d,1H,J= 7 Hz).
IR: 1760,1670,1355,1175,1060,1005,800,687 cm^{-1}

$C_6H_8O_3$	Gef.:	C 56.12%	Ber.:	C 56.25%
		H 6.24%		H 6.29%

trans-4-Acetyloxy-3-buten-2-on 65

Destillation von 64 bei höheren Badtemperaturen ergab bei 74-76°C/10 Torr das isomere Produkt 65 (gelbes Öl).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.25(s,3H); 2.31(s,3H); 5.86(d,1H,J= 13 Hz);
8.10(d,1H,J= 13 Hz).

$C_6H_8O_3$	Gef.:	C 55.82%	Ber.:	C 56.25%
		H 6.34%		H 6.29%

II.8. 8 und p-Nitrophenylazid

2,5-Dimethyl-7-(4-nitro-phenyl)-7,8,9-triaza-3,4,10-trioxa-tricyclo-[4.3.1^{2,5}.0]-deca-8-en 66

Zu einer Lösung von 269 mg 8 (2.1 mmol) in 26 ml CCl_4 wurde bei 0°C eine Lösung von 345 mg (2.1 mmol) p-Nitrophenylazid in 30 ml CCl_4 zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen hellgelben Feststoff wurde abfiltriert, und der Feststoff zweimal aus Chloroform/Ether (1:1)umkristallisiert. Ausbeute: 510 mg (83%) hellgelbe Nadeln.

Smp.: 110-113(unter Zersetzung)

MS: 232 ($M^+ - N_2 - O_2$)(1%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.60(s,3H); 1.90(s,3H); 4.29(d,1H,J= 8.2 Hz); 5.31(d,1H,J= 8.2 Hz); 7.29(d,1H, J= 9.6Hz); 8.28(d,1H,J= 9.6 Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 12.36(q); 13.17(q); 60.12(d); 89.32(d); 110.13(s); 111.07(s); 114.58(d); 125.85(d); 142.99(s); 145.11(s).

Molekulargewicht: 281 (osmom. in Benzol) Ber.: 292

$C_{12}H_{12}N_4O_5$	Gef.:	C 49.19	Ber.:	C 49.32
		H 4.09		H 4.14
		N 19.25		N 19.17

Bei der Umsetzung von 66 im NMR-Rohr mit einem Überschuß Triphenylphosphin verschwanden die Methylsignale bei 1.60 und 1.90ppm, und zwei neue Singuletts bei 2.02 und 2.49 ppm traten auf, die der Verbindung 67 zugeordnet wurden.

III. Photooxygenierung von Heterocyclopentadienen

III.1. 2,5-Dimethylthiophen 78

1,4-Dimethyl-2,3-dioxa-7-thia-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 81

112 mg 78 (1 mmol) wurden in 25 ml Methylenchlorid bei 13°C ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zu ca. 80% Umsatz belichtet. Das Lösungsmittel wurde daraufhin bei 0°C/0.0001 Torr vollständig abgezogen und das ^{1}H-NMR und das ^{13}C-NMR-Spektrum bei -50°C aufgenommen. Neben den Signalen von nichtumgesetzten 78 traten hierbei nur die Signale von 81 auf. Das Lösungsmittel wurde daraufhin erneut abdestilliert und der Rückstand bei 10-15°C/0.0001 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle kurzwegdestilliert. Das so erhaltene reine 81 zersetzte sich bei Temperaturen über 20°C heftig; Molekulargewichtsanalysen konnten deshalb nicht erhalten werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ = 1.95(s,6H); 6.18(s,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$)(-50°C): δ = 15.39(q); 106.61(s); 139.29(d).

Belichtung von 78 in CCl_4:

112 mg 78 (1 mmol) wurden in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bei 13°C belichtet. In den periodisch aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren traten neben den Signalen von 78 ausschließlich ein Singulett bei 2.06 ppm auf. Wie durch Isolierung und Analytik (^{13}C-NMR,IR-Spektren) bewiesen werden konnte, handelte es sich hierbei um Aceton. Die Belichtungslösung verfärbte sich bei vorgesetzter Bildung von Aceton grün und trübte sich. Nebenprodukte konnten aber nicht nachgewiesen, selbst in einem quantitativer Ansatz (20 mmol/150 ml CCl_4) konnte ausschließlich Aceton isoliert werden.

cis-2,5-Dimethyl-3-hexen-2-on-5-sulfin 79

560 mg 78 (5 mmol) wurden in 150 ml Methanol unter Zusatz katalytischer Mengen RB mit gefiltertem Licht bestrahlt. Nach 2 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 89-95°C/0.25 Torr destilliert. In der Vorlage kristallisiert 79 in Form gelber Nadeln aus. Smp.: 31-33°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.21(s,3H); 2.43(s,3H); 6.42(d,1H,J= 10 Hz), 7.58(d,1H,J= 10 Hz).

trans-2,5-Dimethyl-3-hexen-2-on-5-sulfin 85

560 mg 78 wurden wie oben photooxygeniert, nur ohne gefiltertem Licht (λ>300nm). Nach 2 Stunden Belichtungszeit konnte durch Destillation das trans-Isomer 85 isoliert werden. Destillation bei 78-83°C/0.3 Torr - gelbes Öl.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.26(s,3H); 2.46(s,3H); 6.28(d,1H,J= 16 Hz); 7.97(d,1H,J= 16 Hz).

Alternativ konnte auch 79 durch Bestrahlung mit kurzwelligen Licht in Methanol in das trans-Isomer 85 umgewandelt werden.

Umlagerung von 81 in verschiedenen Lösungsmitteln

1 mmol 78 wurde in $CHCl_3$ zu 80% photooxygeniert. Das Lösungsmittel wurde daraufhin am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand in 25 ml des entsprechenden Lösungsmittels gegeben. Nach 10 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel erneut abgezogen (20°C/10 Torr) und der Rückstand in $CDCl_3$ aufgenommen und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht.

III.2. Pyrrol 87

335 mg 87 (5 mmol) wurden in 20 ml $CFCl_3$/10 ml $CDCl_3$/ 30 ml CF_2Cl_2 (bei -78°C einkondensiert) bei -110°C unter Zusatz von 100 mg TPP mit einer 500 Watt Halogenlampe belichtet. Nach 4 Stunden wurde das CF_2Cl_2 bei -80°C mit Stickstoff abgeblasen und das ^{1}H-NMR-Spektrum bei -78°C vermessen. Wurde die Lösung von 2,3-Dioxa-7-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en 88 in $CFCl_3$/$CDCl_3$ auf Temperaturen über 15°C erwärmt, so entzündet sich die Probe spontan und verpufft.

^{1}H-NMR($CFCl_3$/$CDCl_3$)(-78°C): δ = 5.90(d,2H,J= 2.2 Hz); 6.41(d,2H,J= 2.2 Hz); 8.14(s,br.,1H).

III.3. 1,2,5-Trimethylpyrrol 89

Die analoge Umsetzung von 5 mmol 89 in 25 ml CF_2Cl_2/ 10 ml $CFCl_3$/ 10 ml $CDCl_3$ führte zu einer tiefbraunen, viskosen Lösung, deren ^{1}H-NMR-Spektrum die drei breiten Signale des 1,4,7-Trimethyl-2,3-dioxa-7-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en zeigen. Das Azaozonid 90 ist wie sein unsubstituierter Vertreter nur bis ca. 10°C in Lösung stabil und zersetzt sich dann spontan.

^{1}H-NMR($CFCl_3$/$CDCl_3$)(-78°C): δ = 1.75(s,br.,6H); 2.51(s,br., 3H); 5.93(m,br.,2H).

IV. Cyclische und acyclische 1,3-Diene

IV.1. 1,3-Cyclohexadien 94

80 mg 94 (1 mmol) wurden in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittel, zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum, daß nur 95 entstanden war. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel konnte 95 in Form gelblicher Kristalle isoliert. Smp.: 83-85°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.38(m,2H); 2.18(m,2H); 4.51(m,2H); 6.59(dd,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 21.66(t); 22.94(d); 132.12(d).

IR: 3440,2960,2932,2858,1640,1452,1370,1050,959 cm^{-1}

Auch die Umsetzung von 94 in anderen Lösungsmitteln führte quantitativ zum Endoperoxid 95, wie durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte.

IV.2. Isotetralin 114

endo,endo- und exo,endo-7-Hydroperoxy-9,10-dioxatricyclo-[6.2.2.$0^{1,6}$]-dodeca-3,11-dien 116a und 116b

2,64 g 114 (20 mmol) wurden in 150 ml CCl_4 bei 13°C unter Zusatz von 200 mg TPP belichtet. Nach der Aufnahme von 2 Moläquivalenten O_2 brach die Sauerstoffaufnahme ab. Das Lösungsmittel wurde daraufhin auf 10 ml eingeengt und mit 10 ml Pentan versetzt, wobei das Produkt 116 in Form hellbrauner Nadeln ausfiel. Zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan/Petrolether/Ether (1:1:1) ergab 3.62 g (92%) farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 114-117°C.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.08(dd,2H); 2.43(m,2H); 2.58(d,1H); 2.77(d,1H); 4.75(ddt,1H); 5.63(s,2H); 6.23(dd,1H); 6.68(dd,1H); 7.53(s,1H,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 28.12(schwach,t); 29.77(stark,t); 32.47 (stark,t ; 33.04(schwach,t); 36.14(schwach,t); 36.86 (stark,t); 71.78(stark,d); 74.94(stark,s); 78.87(stark, s); 79.21(schwach,s); 79.59(schwach,s); 75.42(schwach, d); 122.36(stark,d); 124.31(stark,d); 124.76(schwach,d); 125.03(schwach,d); 132.45(stark,d); 133.18(schwach,d); 133.87(stark,d); 135.33(schwach,d).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum wurde unter Zusatz von 53 mg $Cr(acac)_3$ in 2 ml $CDCl_3$ (400 mg 116) aufgenommen (Probentemperatur:33°C)

MS: 196(M^+, 10%); 83(100%); 131(60%); 54(90%); 53(50%); 43(80%); 39(40%).

$C_{10}H_{12}O_4$	Gef.:	C 61.14%	Ber.:	C 61.21%
		H 6.13%		H 6.17%

Unter Berücksichtigung aller ^{13}C-NMR-Shifts wurde ein Produktverhältnis von 86%/14% für das Verhältnis 116a zu 116b ermittelt. Eine Auftrennung dieser Komponenten konnte nicht erreicht werden.

IV.3. trans-trans-2,4-Hexadien 117 und cis-trans- 120

a,e-3,6-Dimethyl-1,2-dioxa-cyclohex-4-en 118

300 mg 117 (3.65 mmol) wurden in 25 ml einer $4 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von TPP in CCl_4 belichtet. Innerhalb von 100 Minuten wurden 90,56 ml Sauerstoff aufgenommen (3,6 mmol). Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand bei 35-40°C/0.1 Torr destilliert. Ausbeute: 85% farbloses Öl
Molekulargewicht: 119(osmom. in Aceton) Ber.: 114

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.26(s,3H); 4.60(q,2H); 5.82(s,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 18.48(q); 74.21(d); 128.67(d).

Hydrierung zum meso-Hexandiol-2,5 119

100 mg 118 wurden in 10 ml Methanol gelöst und 10 mg Palladium auf Aktivkohle zugesetzt. Dann wurde 2 Stunden bei Normaldruck hydriert. Nachdem das Lösungs mittel abgezogen wurde, wurde in den Gaschromatographen eingespritzt. (Bedingungen siehe unten). Ergebnis: 100% 119

a,e- und e,e-3,6-Dimethyl-1,2-dioxa-cyclohex-4-en 118,121

260 mg 120 wurden (3.2 mmol) in 25 ml einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von TPP in CCl_4 belichtet. Innerhalb von 300 Minuten wurden 74 ml Sauerstoff aufgenommen (3.05 mmol). Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand bei 32-37/0.1 Torr destilliert. Ausbeute: 72% farbloses Öl. Im ^{1}H-NMR- sowie im ^{13}C-NMR traten neben den Signalen von 118 die Signale von 121 auf. Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum wurde ein Produktverhältnis von 83:17 ermittelt.

^{1}H-NMR 121 ($CDCl_3$)(aus dem Mischspektrum mit 118): δ = 1.17(d,6H); 4.55(q,2H); 5.74(s,2H).

^{13}C-NMR 121 ($CDCl_3$)(aus dem Mischspektrum mit 118): δ = 17.48(q); 73.87(d); 128.88(d).

Hydrierung zu meso- und d,l-Hexandiol-2,5 119,122

80 mg einer Mischung aus 118 und 121 (aus der Belichtung von 120) (0.70 mmol) wurden in 8 ml Methanol gelöst und 10 mg Palladium auf Aktivkohle zugesetzt. Dann wurde 1.5 Stunden hydriert, das Lösungsmittel abgezogen und in den Gaschromatographen eingespritzt.
Ergebnis: 82% 119 und 18% 122

Unabhängige Synthese von 119 und 122

150 g käufliches 2,5-Hexandiol (Bayer) wurden mit 290 g Phtalsäureanhydrid in 500 ml Toluol 15 Stunden rückflußgekocht. Nach Abkühlen wurde 1 Stunde mit 200 ml wässriger Kaliumcarbonatlösung gerührt und das rohe Bis-monophtalat durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Durch viermaliges Waschen mit heißem Chloroform (je 100 ml) und dreimaliges Umkristallisieren aus Chloroform konnte reines meso-2,5-Hexandiol-bis-(hydrogenphtalat) mit einem Schmelzpunkt von 157-161°C isoliert werden. Durch zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus wässrigem Ethanol und Aceton-Methanol (1:1) konnte reines d,l-2,5-Hexandiol-bis-(hydrogenphtalat) mit einem Schmelzpunkt von 175-178°C isoliert werden. Durch 2-stündiges Rückflußkochen dieser Diolester mit äquimolaren Mengen KOH in Wasser konnten die reinen diastereomeren Diole 119 und 122 gewonnen werden.
meso-Hexandiol-2,5 Smp.: 38-41°C
d,l-Hexan-diol-2,5 Smp.: 22-25°C

Gaschromatographische Bedingungen zur Auftrennung der diastereomeren Diole 119 und 122:

Alle Trennungen wurden an einem Varian Aerograph 1400 an einer 50 m Polypropylenglycol-Kapillarsäule durchgeführt. Die Trennungen und Produktanalysen wurden unter folgenden Bendingungen durchgeführt:

Trägergas: N_2
Säulentemperatur: 90°C
Inject und Detector: 140°C/190°C
Strömung: 1.2 ml min^{-1}
Split: 200 ml min^{-1}
Druck: 1.26 bar
Inject-Menge: 150-200 nl
Retentionszeiten: 119: 28.4 min
122: 29.2 min

Ausschluß der photoinduzierten cis-trans-Isomerisierung 120⇌117

Eine zuvor am Gaschromatographen bestimmte Lösung aus 120 und 117 wurde in 25 ml CH_2Cl_2(TPP) 5 Stunden unter Sickstoff belichtet. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abgezogen und das Hexadiengemisch gaschromatographisch untersucht. Der Unterschied zwischen dem 120/117- Verhältnis war vor und nach der Belichtung niemals größer als 3%.

120/117: 56/44 (vor Bel.) ⟶ 54/46 (nach Bel.)
18/82 " ⟶ 19/81 "
73/27 " ⟶ 76/34 "

Gaschromatographische Bedingungen für die analytische Trennung von 120 und 117:

Trägergas: N_2
Säulentemperatur: 40°C
Inject und Detector: 90°C/140°C
Strömung: 1.0 ml min^{-1}
Split: 300 ml min^{-1}
Druck: 1.22 bar
Inject-Menge: 100-180 nl
Retentionszeiten: 117: 2.45 min
120: 2.51 min

IV.4. Abfangexperimente mit Diethylazodicarboxylat

a,e-3,6-Dimethyl-1,2-diaza-cyclo-hex-5-en-1,2-diethylcarboxylat 124

300 mg 117 (3.65 mmol) in 20 ml CCl_4 wurden zu einer Lösung von 4 mmol Diethylazodicarboxylat 123 in 30 ml CCl_4 bei 0°C zugetropft und dann 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen 123 blieb ein hellgelbes Öl zurück, das sich als reines 124 erwies.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.23(t,6H,J= 6 Hz); 1.28 (d,3H,J= 6 Hz); 1.50(d,1H,J= 6 Hz); 4.10(m,4H); 5.38(m, 2H); 5.73(m,2 olef.-H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 18.02(q); 21.01(q); 61.36(d); 62.24(d); 129.03(d); 130.18(d); 155.71(s); 156.20(s); 50.40(t); 51.82(t); 14.54(q).

Umsetzung von 120 mit 123:

300 mg 120 (3.65 mmol) wurden mit 4 mmol 123 analog umgesetzt, nur wurde statt 10 Stunden über 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Selbst nach dieser verlängerten Reaktionszeit konnte 120 quantitativ zurückgewonnen werden.

Konkurrenz zwischen $^1O_2$ und 123 um 117

320 mg 117 (3.73 mmol) wurden zusammen mit 7 mmol 123 in 25 ml CCl_4 gelöst, und diese Mischung 5 Stunden lange belichtet. Das Produktverhältnis 118/124 wurde zu 1:1.5 bestimmt.

123 als Abfänger von freien 117 bei der Photoox. von 120

300 mg 120 (3.65 mmol) wurden in Gegenwart von 3.7 mmol 123 in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) belichtet. Nach 350 min. war die Sauerstoffaufnahme beendet. Nach der katalytischen Hydrierung wurde gaschromatographisch ein Verhältnis an 119 zu 121 von 69:31 gemessen.
Bei der Belichtung einer 2:1 Mischung aus 123 und 120 wurde nach der Aufarbeitung ein Verhältnis von 57:43 bestimmt.

IV.5. 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 130

3,3,5-Trimethyl-1,2-dioxa-cyclohex-4-en 131

480 mg 130 (5 mmol) wurden in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zur Aufnahme von 5 mmol Sauerstoff belichtet. Dann wurde das Lösungsmittel bei 25°C/10 Torr abgezogen und der Rückstand bei 15-25°C/0.001 Torr destilliert. Es resultierten 580 mg (91%) farbloses Öl, das bei Raumtemperatur stabil war.

Molekulargewicht: 124 (osmom. in Aceton) Ber.: 128

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.26(s,6H); 1.70(s,3H); 4.30(s,br.,2H); 5.49(q,1H);

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 17.90(q); 25.32(q); 72.18(t); 77.51(s); 127.06(d); 129.67(s);

Das ^{1}H-NMR-Spektrum bei -80°C zeigt verschiedene Signale für die a- und e-Methylprotonen bzw. Ringprotonen:

^{1}H-NMR($CDCl_3$)(-80°C): δ = 1.21(s,3H); 1.34(s,3H); 1.74(s,3H); 4.07(d,1H,J= 15 Hz); 4.65(d,1H,J= 15 Hz); 5.52(s,1H).

$C_7H_{12}O_2$	Gef.:	C 65.66%	Ber.:	C 65.59%
		H 9.64%		H 9.44%

3-Hydroperoxy-2,4-dimethyl-penta-1,4-dien 132

384 mg 130 (4 mmol) wurden in 25 ml Methanol ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bis zur Aufnahme von 4 mmol Sauerstoff belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 85 mg 132 (16%) bei 35-42°C(Bad)/0.1 Torr destillativ isoliert. 132 ist ein leichtgelbliches Öl; bei Raumtemperatur unbeschränkt haltbar.

^{1}H-NMR 132 ($CDCl_3$): δ = 1.70(s,6H); 5.03(s,br.,2H);
4.69(s,1H);

^{13}C-NMR 132 ($CDCl_3$): δ = 18.08(q); 91.63(d); 114.21(t);
141.88(s).

$C_7H_{12}O_3$ Gef.: C 65.38% Ber.: C 65.59%
H 9.23% H 9.44%

IV.6. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien 136

2,5-Dimethyl-3-hydroperoxy-1,4-hexadien 137

Eine Lösung aus 1 g 136 (9.09 mmol) in 25 ml Acetonitril ($5\cdot10^{-4}$ molare Lösung von RB) wurde belichtet, bis 9.09 mmol Sauerstoff aufgenommen waren. Das Endoperoxid 138 fiel dabei aus, und wurde nach Beendigung der Belichtung abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei 20°C/10 Torr abgezogen. Neben dem Lösungsmittel wurden bei diesen Temperaturen auch Aceton und ß-Crotonaldehyd, Zerfallsprodukte des Dioxetans 139 abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 108°C/0.1 Torr schonend destilliert und ergab 400 mg (31%) sauberes, farbloses 137. Bei Raumtemperatur ist 137 mehrere Wochen haltbar.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.73(m,9H_e); 4.83(m,H_f); 4.90(m,2H_g);
5.07(d.-sept.-H_h, $J_{e,h}$ = 1 Hz);
8.27(s,br.,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 18.53(q); 24.50(q); 25.96(q); 85.84(d);
113.04(t); 120.73(d); 139.78(s); 143.87(s).

IR: 3500,2970,2920,1700,1652,1450,1370,1132,954,895 cm^{-1}

$C_8H_{14}O_2$ Gef.: C 67.21% Ber.: C 67.57%
H 9.43% H 9.92%

1,2-Dioxa-3,3,6,6-tetramethyl-cyclohex-4-en 138

Eine Lösung aus 1 g 136 (9.09 mmol) in 25 ml Methanol ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) wurde 4 Stunden belichtet. Das Endoperoxid 138 fieldabei annähernd quantitativ aus: 46 mg 138 (3.8%). Dieser Feststoff wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und über Kieselgel getrocknet.

Smp.: 55-57°C

Molekulargewicht: 148(osmom. in Aceton) Ber.: 142

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.27(s,12H_j); 5.66(s,2H_k).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 25.11(q); 79.90(s); 133.73(d).

$C_8H_{14}O_2$ Gef.: C 67.28% Ber.: C 67.57%
H 9.62% H 9.92

3,3-Dimethyl-4-(2-methyl-1-propenyl)-1,2-dioxetan 139

Eine Lösung aus 500 mg 136 (4.55 mmol) in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) wurde drei Stunden belichtet. 4.55 mmol Sauerstoff wurden aufgenommen, bis die Reaktion abbrach. Der ausgefallene Feststoff (138) wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei 0°C/10 Torr auf 3 ml eingeengt. Der Rückstand wurde auf -78°C abgekühlt und der Druck auf 0.0001 Torr reduziert. Beim Auftauen der Lösung destillierte zuerst bei -25°C Methanol über. Bei -10°C/0.0001 Torr konnte eine gelbe Flüssigkeit in die auf -78°C gekühlte Falle destilliert werden. Am Fallenhals kristallisierte diese Verbindung aus, und wurde oberhalb von -30°C wieder flüssig. Es resultierten 150 mg 139 (23%) als gelbe Flüssigkeit.

^{1}H-NMR(33°C)($CDCl_3$): δ = 1.52(s,6H_a); 1.69(d,3H_b, $J_{b,c}$=1 Hz); 1.79(d,3H_b, $J_{b,c}$=1 Hz); 5.55(d.-sept. H_c, $J_{b,c}$=1 Hz, $J_{c,d}$=9 Hz); 5.95 (d, H_d, $J_{c,d}$=9 Hz).

Die Aufnahme von ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren bestätigte die Struktur von 139 :
Bereits unter 0°C erschienen statt eines Singuletts für die beiden Ring-Methylgruppen zwei Singuletts mit einer temperaturabhängigen Shiftdifferenz: bei 10°C betrug die Verschiebungsdifferenz 2.2 Hz, bei -10°C schon 3.7 Hz, bei -30°C 5.4 Hz und bei -70°C 7.2 Hz.

Zersetzung des Dioxetans 139

Eine Probe von 139 in einem 1:1 Gemisch aus $CFCl_3$ und $CDCl_3$ wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte daraufhin ausschließlich die Signale von Aceton (2.06 ppm) und ß-Methylcrotonaldehyd
^{1}H-NMR($CDCl_3$/$CFCl_3$) ß-Methylcrotonaldehyd: δ = 1.97(d,3H,J= 1 Hz); 2.16(d,3H,J= 1 Hz); 5.87(d.-sept.- J=1 Hz, 8 Hz); 9.92(s,1H,J= 8 Hz, CHO).

trans-2,5-Dimethyl-5-hydroperoxy-1,3-hexadien 140

Eine Lösung aus 750 mg 136 (6.83 mmol) in 25 ml Benzol ($4\cdot10^{-4}$ molare Lösung von TPP) wurde bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 20°C/10 Torr abgezogen und der Rückstand bei 90-96°C/0.15 Torr destilliert. Das Produkt bestand aus einer 2:1-Mischung von 140 und 137. Diese Komponenten konnten destillativ voneinander nicht getrennt werden.
Durch Gaschromatographie wurde allerdings die Existenz zweier verschiedener Verbindungen nachgewiesen.

^{1}H-NMR 140 ($CDCl_3$): δ = 1.33(s,6H_l); 1.78(m,3H_m); 5.01(m, 2 H_n); 5.64(d,H_o,$J_{o,p}$ = 16 Hz); 6.20(d,H_p,$J_{o,p}$=16 Hz); 7.97(s,OOH).

^{13}C-NMR 140 ($CDCl_3$): δ = 18.08(q); 24.50(q); 82.20(s);117.07 (t); 132.85(d); 133.15(d); 141.48(s).

Die NMR-Spektren wurden an einer 2:1 Mischung aus 140 und 137 vermessen und durch Vergleich mit den Spektren von 137 zugeordnet.

Bedingungen für die gaschromatographische Trennung von 140 und 137:

Trägergas: N_2
Säulentemperatur: 45°C
Inject und Detector: 65°C/95°C
Strömung: 2 ml min^{-1}
Split: 250 ml min^{-1}
Druck: 1.5 bar
Inject-Menge: 200-250 nl
Retentionszeiten: 137: 154 sec
140: 132 sec

trans-2,5-Dimethyl-2-hydroperoxy-5-methoxy-3-hexen 141

Eine Lösung aus 136 in Methanol (RB) wurde wie oben beschrieben belichtet. Nachdem 138 abfiltriert wurde, und das Lösungsmittel bei 0°C/10 Torr abgezogen war, wurde das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen des Dioxetans treten auch die Signale des Methanolyseprodukts 141 auf.

^{1}H-NMR($CDCl_3$) 141: δ = 1.26(s,6H_r); 1.34(s,6H_s) 3.13(s,3H_t); 5.65(AB-System,H_u,J_{uu}= 16Hz); 8,31(s.H_v).

2,5-Dimethyl-3-trimethylsilylperoxy-1,4-hexadien 142

Eine Lösung aus 450 mg 137 (3.17 mmol) und 252 mg Pyridin (3.17 mmol) in 20 ml Methylenchlorid wurde langsam zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 350 mg Trimethylchlorsilan (3,22 mmol) in 10 ml n-Pentan getropft. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom ausgefallenen Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel bei 25°C/10 Torr abdestilliert und der Rückstand bei 81-82°C/10 Torr destilliert. Ausbeute: 310 mg (46%) farblose Flüssigkeit.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.15(s,9H); 1.70(m,9H); 4.77(m,1H); 4.89(m,2H); 5.05(m,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = -1.69(q); 18.03(q); 24.29(q); 25.54(q); 85.27(d); 112.32(t); 121.01(d); 137.79(s); 143.61(s)

$C_{11}H_{23}SiO_2$	Gef.:	C 61.65%	Ber.:	C 61.63%
		H 9.83%		H 10.24%

trans-2,5-Dimethyl-5-trimethylsilylperoxy-1,3-hexadien 143

500 mg einer 2:1 Mischung aus 140 und 137 wurden in einer Mischung aus 20 ml Methylenchlorid und 270 mg Pyridin (3.43 mmol) gelöst. 365 mg Trimethylchlorsilan (3.36 mmol) in 10 ml n-Pentan wurde bei 0°C zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, wurde das Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert und der Rückstand vom Lösungsmittel befreit. Die Kurzwegdestillation ergab eine 64:36 Mischung aus 143 und 142.
Sdp. der Mischung: 76-83°C/10 Torr
Die NMR-Spektren der Verbindung 143 wurden wiederum aus den Mischspektren 142/143 errechnet(durch Vergleich mit isoliertem 142).

^{1}H-NMR 143 ($CDCl_3$): δ = 0.08(s,9H); 1.32(s,6H); 1.81(m,3H);
5.09(m,2H); 5.66(d,1H,J=16Hz);
6.16(d,1H,J= 16 Hz);

^{13}C-NMR 143 ($CDCl_3$): δ = -1.53(q); 17.62(q); 24.29(q); 81.54(s);
116.07(t); 131.31(d); 133.52(d);
141.18(s).

Bedingungen für die gaschromatographische Trennung der Silaperoxide 142 und 143:

Trägergas: N_2
Säulentemperatur: 25°C
Inject und Detector: 40°C/75°C
Strömung: 2 ml min^{-1}
Split: 250 ml min^{-1}
Druck: 1.5 bar
Inject-Menge: 100-150 nl
Retentionszeiten: 142: 40 sec
143: 36 sec

Ausschlußexperimente:

200 mg isoliertes Dioxetan 139 wurden 12 Stunden in 50 ml Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum traten nach Abdestillieren des Lösungsmittels ausschließlich Signale von Aceton und ß-Methylcrotonaldehyd auf. Es hatte also keine Reaktion von 139 mit Methanol zum Methanolyse-Produkt 141 stattgefunden. 141 ist ein echtes Primärprodukt der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit 136.

Das isolierte Hydroperoxid 137 (aus Acetonitril dargestellt) wurde in CCl_4 umgelöst und 5 Stunden unter Sauerstoff belichtet. Wie das ^{1}H-NMR-Spektrum bewies, fand keine Umwandlung von 137 in das isomere Hydroperoxid 140 statt.

Das Endoperoxid 138 wurde 24 Stunden bei 30°C in CCl_4 gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb unverändertes 138 zurück.

Das Dioxetan 139 zerfiel in allen untersuchten Lösungsmitteln ausschließlich zu Aceton und ß-Methylcrotonaldehyd. Nie wurde das Auftreten von 140 bei dieser Zerfallsreaktion beobachtet.

Aussage: Das Hydroperoxid 140 sowie das Methoxyhydroperoxid 141 sind echte Primärprodukte der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 136. Keine Reaktion konnte die anderen Produkte 137, 138 oder 139 in 140 oder 141 umwandeln.

V. [2+2]-Cycloaddukte mit Singulett-Sauerstoff

V.1. Benzvalen

7,8-Dioxa-tetracyclo-[4.2.0.0.^{2,4}0^{3,5}]-octan 151

160 mg 150 (2 mmol) wurden in 25 ml Methylenchlorid ($2\ 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bei 13°C bis zur Aufnahme von 2 mmol Sauerstoff belichtet. Die Sauerstoffaufnahme war nach 2 mmol Aufnahme beendet, eine Weiteroxidation konnte nicht beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde bei -60°C/0.00001 Torr abdestilliert und der Rückstand bei -25°- -20°C / 0.00001 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle destilliert. Es fiel hierbei ein gelbes Öl an, das sofort in $CDCl_3/CFCl_3$ (1:1) umgelöst wurde. Das ^{1}H-NMR-Spektrum konnte bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Wurde versucht, 151 in Substanz auf Raumtemperatur kommen zu lassen, so trat bei ca. 10°C eine heftige Zersetzung der Substanz auf (je nach Menge Verpuffung oder Explosion). Molekulargewichts- und CH-Analysen konnten deshalb nicht erhalten werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3/CFCl_3$): δ = 2.33(1H,dd); 2.65(2H,s); 2.87(1H,dd); 5.23(2H,s). [Bei -60°C (+ 10% Benzol)]

Bicyclo-[1.1.0]butan-endo-endo-2,4-carbaldehyd 152

Beim Erwärmen einer Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Probe auf Raumtemperatur traten innerhalb weniger Stunden neue Signale im NMR-Spektrum auf, die der Verbindung 152 zugeordnet werden konnten. Besonders das Aldehydsignal bei 9.57 ppm war sehr instruktiv und konnte zur Verfolgung der Zersetzungsreaktion integrativ benutzt werden.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.43(t,2H); 3.20(dt,2H); 9.47(d,2H);

Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur nahm die Intensität des Tieffeldsignales auf Kosten des Hochfeldsignales zu, nach ca. 6-7 Stunden war der Umwandlungsprozess abgeschlossen.

Der analoge Photooxygenierungs- und Isolierungscyclus wurde auch mit Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Hier entstand, wie per ^{1}H-NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte, wiederum ausschließlich das Dioxetan 151.

Die Photooxygenierungsreaktion wurde ebenfalls in allen anderen, für die Kinetik wichtigen Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei wurde nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und sofort in $CDCl_3$ das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen.
In allen untersuchten Lösungsmitteln konnte als Primärprodukt der Singulett-Sauerstoff-Reaktion das Dioxetan 151 beobachtet werden.

V.2. Diethylketenacetal

3,3-Diethoxy-1,2-dioxetan 169

522 mg 168 (4.5 mmol) 168 wurden in 25 ml Methanol ($2\cdot10^{-4}$ molare Lösung von RB) bei 25°C vollständig photooxygeniert. Daraufhin wurden ca. 80% des Lösungsmittels bei 10°C/10 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde dann bei 0.15 Torr destilliert. Bei 22-28°C(Bad) gingen 350 mg 169 (53%) als gelbes Öl über und wurden in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum konnte bei 25°C aufgenommen werden; 169 war bei Raumtemperatur ca. 2-3 Stunden stabil.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): = 1.19(t,6H,J=7.1 Hz); 1.47(s,2H); 3.54(q, 4H,J= 7.1 Hz).

$C_6H_{12}O_4$	Gef.:	C 49.29%	Ber.: C 48.46%
		H 8.31%	H 8.16%

VI. En-Reaktionen

VI.1. Standardbelichtungsvorschrift

5 mmol En-Komponente in 25 ml CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) wurden bei 13°C bis zur vollständigen Aufnahme von 5 mmol Sauerstoff belichtet. Direkt aus dieser Lösung wurde ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen.
Einengen dieser Lösung auf ca. 2 ml bei 20°C/10 Torr führte in keinem Fall zur Veränderung der gebildeten Hydroperoxide. Danach wurde bei -10°C- 20°C/0.00001 Torr kurzwegdestilliert. Eine Trennung der Hydroperoxidgemische konnte auf diese Art nicht erhalten werden. Die Hydroperoxidgemische wurden dann in 2.5 ml $CDCl_3$ aufgenommen, mit ca. 50 mg $Cr(acac)_3$ versetzt und bei 33°C ^{13}C-NMR-Spektroskopisch untersucht. Viele Hydroperoxide zersetzten sich bei dieser Temperatur und ^{13}C-NMR-Informationen konnten nur von rein alkylsubstituierten Hydroperoxiden erhalten werden. In einigen Fällen gelang die Reduktion mit Sulfit (VI.3.) oder die Silylierung mit Trimethylchlorsilan (VI.5.). Die ^{1}H-NMR-Spektren konnten in allen Fällen über die Integration mit Hilfe eines Standards (Benzol) genau zugeordnet werden.

Analog wurde in allen für die Kinetik relevanten Lösungsmitteln aufgearbeitet. Hierbei wurde auf den destillativen Schritt verzichtet, und nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in $CDCl_3$ das ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen.

Folgende Aussagen können aus den ^{1}H-NMR-Spektren der Allylhydroperoxidmischungen gemacht werden:
(a) in keinem Fall trat unter der Belichtung Zersetzung der Hydroperoxide auf und
(b) in keinem Fall konnte ein Additionsprodukt des Lösungsmittels an die Hydroperoxide beobachtet werden.

VI.2. Physikalische Daten der Hydroperoxide

2,3-Dimethyl-3-hydroperoxy-1-buten 177
(Photooxygenierung von 2,3-Dimethyl-2-buten 176)

Sdp.: 43-47°C(Bad)/0.01 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.30(s,6H); 1.76(s,br.,3H); 4.87(m,2H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 18.73(q); 24.26(q); 83.76(s); 110.92(t); 149.02(s).

3-Hydroperoxy-2-methyl-1-buten 173
(Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten 170 ; im Gemisch mit 174)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.21(d,3H,J= 6.85 Hz); 1.73(s,3H); 4.39 (q,1H.J= 6.85 Hz); 4.88(m,2H); 7.22(1H,OOH)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 15.51(q); 15.8 (q); 84.93(d); 113.07(t); 144.90(s).

3-Hydroperoxy-3-methyl-1-buten 174

(Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten 170 ; im Gemisch mit 174)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.29(s,6H); 5.07(dd,1H, J = 10.75 Hz, 1.75 Hz); 5.14(dd, J = 17.5 Hz, 1.75 Hz); 5.92(dd,1H, J = 17.5 Hz, 10.75 Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 23.99(q); 82.48(s); 114.95(t); 141.90(d).

Durch Integration der ^{13}C-NMR-Spektren wurde ein Produktverhältnis von 44:56 der Komponenten 173:174 ermittelt.

3-Hydroperoxy-2-methyl-1-penten 216
(Photooxygenierung von 202- im Gemisch mit 215)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.90(t,3H, J = 7 Hz); 1.49(m,2H); 1.73 (s,3H); 4.13(t,1H,J = 6.5 Hz); 4.89(m,2H); 8.33(s,br.,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 10.09(q); 17.11(q); 23.78(t); 90.98(d); 114.22(t); 143.60(s).

4-Hydroperoxy-4-methyl-2-penten 215
(Photooxygenierung von 202 - im Gemisch mit 216)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.23(s,6H); 1.70(s,3H); 5.55(AB-System,2H); 7.90(s,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 17.93(q); 24.32(q); 82.14(s); 126.49(d); 134.66(d).

3-Hydroperoxy-3-methyl-1-penten 196
(Photooxygenierung von 195 - im Gemisch mit 198)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.88(t,3H, J= 8 Hz); 1.26(s,3H); 1.60(q,2H, J= 8 HZ); 5.13(m,2H); 5.78(dd,1H, J= 10 Hz, 8 Hz); 7.97(s,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 7.99(q); 20.57(q); 30.11(t); 84.99(s); 115.58(t); 140.99(d).

2-Ethyl-3-hydroperoxy-1-buten 198
(Photooxygenierung von 195 - im Gemisch mit 196)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.86(t,3H,J= 7.8 Hz); 1.12(d,3H,J= 6.6Hz) 2.07(q,2H, J= 7.8 Hz); 4.42(q,1h,J= 6.6 HZ); 4.87(m,1H); 5.01(m,1H); 8.43(s,1H,OOH).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 12.11(q); 17.78(q); 24.11(t); 84.63(d); 110.37(t); 150.72(s).

4-Hydroperoxy-3-methyl-2-penten 197
(Photooxygenierung von 194 - im Gemisch mit 196 und 198)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.16(d,3H,J= 6.8 Hz); 1.66(m,6H); 4.46 (q,1H, J= 6.8 Hz).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 12.63(q); 23.50(q); 25.93(q); die restlichen Signale konnten nicht zugeordnet werden.

Ergebnisse der ^{13}C-NMR-Integration siehe theor.Teil.

^{1}H-NMR-Spektren von Allylhydroperoxiden:

4-Brom-3-hydroperoxy-2-methyl-1buten 217
(Photooxygenierung von 209 - im Gemisch mit 224)

1.74(s,3H); 3.46(d,1H, J= 6.2 HZ); 3.49(d,1H, J= 6.2 Hz); 4.51(t,1H, J= 6.2 Hz); 5.09(m,2H); 8.07(s,OOH).

trans-1-brom-3-hydroperoxy-3-methyl-1-buten 224
(Photooxygenierung von 209 - im Gemisch mit 217)

1.34(s,6H); 6.30(AB-System,2H); 7.72(s,OOH).

4-Cyano-3-hydroperoxy-2-methyl-1-buten 218
(Photooxygenierung von 212 - im Gemisch mit 225)

1.78(s,3H); 2.79(d,2H, J= 6.1 Hz); 4.57(t,1H, J= 6.1 Hz); 5.11(m,2H); 8.34(s,OOH).

trans-1-Cyano-3-hydroperoxy-2-methyl-1-buten 225
(Photooxygenierung von 212 - im Gemisch mit 218)

1.34(s,6H); 5.55(d,1H, J= 17 Hz); 6.84(d,1H, J= 17 Hz); 7.67(s,1H,OOH).

3-Hydroperoxy-2-methyl-4-phenyl-1-buten 219
(Photooxygenierung von 230 - im Gemisch mit 226)

1.69(s,3H); 2.70(d,1H, J= 6.5 Hz); 2.79(d,1H, J= 7 Hz);
4.38(t,1H, J= 7 Hz); 4.82(m,2H); 7.10(s,OOH).

trans-3-Hydroperoxy-3-methyl-1-phenyl-1-buten 226
(Photooxygenierung von 230 - im Gemisch mit 219)

1.36(s,6H); 6.17(d,1H, J= 17 Hz); 6.52(d,1H, J= 17 Hz);
7.17(m,5H); 8.45(s,1H,OOH).

2-Methyl-4-Hydroperoxy-1-hexen-5-on 220
(Photooxygenierung von 245 - im Gemisch mit 227)

1.73(s,3H); 2.08(m,2H); 4.81(t,1H); 4.95(m,2H);

trans-2-Hydroperoxy-2-methyl-3-hexen-5-on 227
(Photooxygenierung von 245 - im Gemisch mit 220)

1.32(s,6H); 2.24(s,3H); 6.07(d,1H, J= 16 Hz); 6.84(d,1H,
J= 16 Hz); 8.88(s,1H,OOH).

3-Hydroperoxy-2-methyl-4-phenoxy-1-buten 221
(Photooxygenierung von 246 -im Gemisch mit 228)

1.76(s,3H); 3.94(d,1H, J= 1.3 Hz); 4.00(d,1H, J= 1.3 Hz);
4.61(t,1H, J= 5.5 Hz); 4.97(m,2H); 6.87(m,5H);

trans-3-Hydroperoxy-3-methyl-1-phenoxy-1-buten 228
(Photooxygenierung von 246 - im Gemisch mit 221)

1.35(s,6H); 5.34(d,1H, J= 13.4 Hz); 6.58(d,1H, J= 13.4 Hz);
6.87(m,5H); 8.56(s,1H);

4-Acetoxy-3-hydroperoxy-2-methyl-1-buten 222
(Photooxygenierung von 246 - im Gemisch mit 229)

1.75(s,3H); 4.16(d,1H, J= 13 Hz); 2.06(s,3H); 4.24(t,1H, J= 3 Hz); 4.34(d,1H, J= 13 Hz); 4.96(m,2H); 8.89(s,OOH).

trans-1-Acetoxy-3-hydroperoxy-3-methyl-1-buten 229
(Photooxygenierung von 246 - im Gemisch mit 222)

1.33(s,6H); 2.11(s,3H); 5.48(d,1H, J= 12.5 Hz); 7.18(d,1H, J= 12.5 Hz); 8.99(s,OOH).

VI.3. Allylalkohole

Allgemeine Vorschrift:
Nach erfolgter Photooxygenierung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen (25°C/10 Torr). Die eingeengte Reaktionslösung wurde mit 1.1 Äquivalenten Natriumsulfit in 6 ml Wasser und 10 ml Methanol versetzt und 1 Stunde bei 0°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 ml gesättigte Natriumchloridlösung zugegeben und mit 100 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen und Einrotieren des Ethers wurde der Rückstand direkt gaschromatographiert. Als Fraktometer diente der Varian Aerograph 1445. Als Säule wurde eine 50 m PPG-Glaskapillarsäule gewählt.

Bedingungen: Trägergas : N_2 ; Strömung : 1.8 ml min^{-1}
Druck: 1.5 bar ; Split: 250 ml min^{-1}
Inject-Mengen: 200-300 nl
Säule/Inject/Detectortemp.: variabel ;

VI.4. Trimethylsilaperoxide

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 0.04 Mol Hydroperoxidgemisch in 25 ml Methylenchlorid wurde bei 10°C/10 Torr vom Lösungsmittel befreit und in 40 ml Pentan aufgenommen. Nach Zusetzen von 0.042 Mol Pyridin wurde zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0.04 Mol Trimethylchlorsilan in 30 ml Pentan zugetropft. Momentan bildete sich dabei ein Niederschlag von Pyridiniumhydrochlorid. Nach 2 Stunden Rühren bei 0°C wurde das PyHCl abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Oft musste das Lösungsmittel über eine kurze Vigreuxkolonne abdestilliert werden, da die entsprechenden Silaperoxide Siedepunkte unter 100°C aufwiesen. Die Destillation der Silaperoxidgemische erfolgte an einer 40 cm Vigreuxkolonne bei Wasserstrahlvakuum.

2,3-Dimethyl-3-trimethylsilylperoxy-1-buten 237

Sdp.: 47-49°C/ 12 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.15(s,9H); 1.26(s,6H); 1.74(s,3H); 4.75(m,2H);

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = -1.12(q); 18.75(q); 24.26(q); 83.87(s); 110.92(t); 149.14(s).

IR: 2992(st.); 1260(st.); 900; 845 cm^{-1}

$C_9H_{20}SiO_2$ (188.35) Gef.: C 58.61% H 10.03% Ber.: C 57.39% H 10.70%

2-Methyl-3-trimethylsilylperoxy-1-buten 238

Sdp.: 47-49°C/19 Torr

^{1}H-NMR:($CDCl_3$): δ = 0.15(s,9H); 1.20(d,3H, J= 6 Hz);
1.70(s,3H); 4.33(q,1H, J= 6 Hz);
4.84(m,2H);

$C_8H_{18}SiO_2$ Gef.: C 55.50% Ber.: C 55.12%
H 10.52% H 10.41%

3-Methyl-3-trimethylsilylperoxy-1-buten 239

Sdp.: 60-65°C/ 35 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.15(s,9H); 1.26(s,6H); 5.10(m,1H);
4.90(m,1H); 5.92(dd,J= 18.5 Hz, 11.3 Hz).

$C_8H_{18}SiO_2$ Gef.: C 55.34% Ber.: C 55.12%
H 10.62% H 10.41%

2-Methyl-4-phenyl-3-trimethylsilylperoxy-1-buten 240

Sdp.: 25-27°C/14 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ=-0.10(s,9H); 1.73(s,3H); 2.77(m,2H);
4.39(t,1H); 4.81(m,2H); 7.12(s,5H);

trans-2-Methyl-4-phenyl-2-trimethylsilylperoxy-3-buten 241

Sdp.: 41-45°C/ 20 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ= 0.13(s,9H); 1.31(s,6H); 5.63(d,1H,
J= 16.2 Hz); 5.72(d,1H,J= 16.2 Hz); 7.12(s,5H);

2-Methyl-4-trimethylsilyloxy-3-trimethylsilylperoxy-1-buten 243

Sdp.: 28-31°C/12 Torr

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ= 0.12(s,9H); 0.21(s,9H); 1.75(s,3H);
3.60(d,2H, J= 5.4 Hz); 4.24(t,1H, J= 5.4 Hz);
4.90(m,2H);

$C_{11}H_{26}Si_2O_4$ Gef.: C 60.87% Ber.: C 60.69%
H 11.11% H 11.46%

VI.5. HBr-Addition an Epoxide

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Epoxide:

2 mmol des Olefins wurden in 5 ml Chloroform gelöst und im Eisbad abgekühlt. Unter Rühren wurden dann 2.4 mmol p-Chlorperbenzoesäure in 5 ml $CHCl_3$ zugetropft und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase mit je 5 ml 2n Natronlauge und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Destillation an einer kurzen Vigreuxkolonne ergab die analysenreinen Epoxide.

Umsetzung der Epoxide mit HBr:

100 mg Epoxid wurde in 1.5 ml $CDCl_3$ gelöst und in ein 5 mm NMR-Rohr eingefüllt. Dann wurde 2 Stunden gasförmiges HBr bei 0°C durch das Rohr geleitet und die Mischung sofort spektroskopiert. Die beiden Bromoalkohole konnten im ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden und das Produktverhältnis durch Integration über die Methylsignale ermittelt werden.

Beispielhaft werden hier die Spektren der Bromoalkohole 252 und 253 aufgezeigt:

2-Brom-2-methyl-3-hydroxy-butan 252

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.35(d,3H,J= 6.2 Hz); 1.79(s,3H); 1.71(s,3H); 3.84(q,1H,J= 6.2 Hz);

2-Brom-3-hydroxy-3-methyl-butan 253

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.42(s,3H); 1.47(s,3H); 1.72(d,3H, J= 7 Hz); 4.31(q,1H, J= 7 Hz).

VII.1. Produkte der PTAD-En-Reaktionen

Standardvorschrift:

1 mmol PTAD in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1 mmol Olefin in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren war die rote Farbe des PTAD verschwunden. Das Lösungsmittel wurde daraufhin am Rotationsverdampfer abgezogen und der feste, farblose Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

1-(2-Methyl-1-buten-3-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 260

Smp.: 133-134°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.36(d,3H,J= 6.8 Hz); 1.74(s,3H); 4.71 (q,1H, J= 6.8 Hz); 4.97(m,2H); 7.45(m,5H); 10.20(s,1H,breit).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 15.24(q); 20.66(q); 56.03(d); 114.19(t); 125.43(d); 128.06(d); 128.97(d); 131.42(s); 142.21(s); 152.17(s); 153.63(s).

IR: 3450,3130,1770,1688,1435,1450,1490 cm^{-1}

$C_{13}H_{15}N_3O_2$	Gef.:	C 63.39%	Ber.:	C 63.66%
		H 5.95%		H 6.16%
		N 17.09%		N 17.13%

1-(2-Methyl-penten-3-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 261

Smp.: 117-118°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.90(t,3H,J= 6.8 Hz); 1.73(s,3H); 1.75(m,2H, J= 6.8 Hz); 4.48(t,1H,J= 7.5 Hz); 4.95(m,2H); 7.45(m,5H); 9.33(s,1H,breit).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 10.84(q); 20.80(q); 22.93(t); 61.97(d); 114.58(t); 125.49(d); 128.03(d); 128.97(d); 131.48(s); 141.39(s); 152.08(s); 153.47(s).

IR: 3450,3090,1770,1690,1410,1448.1499 cm^{-1}

$C_{14}H_{17}N_3O_2$	Gef.:	C 64.26%	Ber.:	C 64.85%
		H 6.37%		H 6.61%
		N 16.05%		N 16.20%

1-(2-Methyl-4-phenyl-1-buten-3-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 262

Smp.: 167-169°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.72(s,3H); 1.84(m,2H); 4.67(q,1H,J= 7 Hz); 4.99(m,2H); 7.34-7.54(m,10H); 10.05(s,1H).

$C_{19}H_{19}N_3O_2$	Gef.:	Ber.:
	C 71.23%	C 71.01%
	H 6.21%	H 5.95%
	N 12.96%	N 13.07%

1-(2,3-Dimethyl-1-buten-3-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 268

Smp.: 118-120°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.56(s,6H); 1.79(s,3H); 4.95(m,2H); 7.42(m,5H); 10.08(s,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 19.02(q); 24.63(q); 64.79(s); 112.61(t); 125.55(d); 127.97(d); 128.88(d); 131.36(s); 146.69(s); 152.14(s); 153.50(s).

$C_{14}H_{17}N_3O_2$	Gef.:	Ber.:
	C 65.02%	C 64.85%
	H 6.68%	H 6.61%
	N 16.31%	N 16.20%

1-(2-Ethyl-1-buten-3-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 263

(im Gemisch mit 264)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.05(t,3H, J= 7.2 Hz); 1.40(d,3H, J= 6.4 Hz); 2.05(q,2H,J= 7.2 Hz); 4.74(q,1H,J= 6.4 Hz); 5.03(m,2H); 7.45(m,5H); 10.01(s,1H);

1-(3-Methyl-2-penten-4-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion 264 (im Gemisch mit 263)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.36(d,3H,J= 6.4 Hz); 1.64(s,3H); 1.53(s,3H); 4.70(q,1H,J= 6.4 Hz); 5.51(qq,1H,J= 6Hz, 1 Hz); 7.51(m,5H); 9.72(s,1H).

VII.2. Abfangprodukte mit Methanol in der PTAD-En-Reaktion

Standardvorschrift:

Eine Lösung von 1 mmol PTAD in 10 ml Methanol und 10 ml Methylenchlorid wurde innerhalb von 20 Minuten zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1 mmol Olefin in 50 ml Methanol getropft. Dann wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die rote Farbe des Triazolindions verschwand ungefähr bei -20°C. Das Lösungsmittel wurde daraufhin abrotiert und der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Das Methanoladdukt 265 entstand quantitativ, die Methanoladdukte 266 und 267 lagen zu ca. 60% neben den En-Produkten vor, und konnten nicht abgetrennt werden.

1-(2-Methyl-2-methoxy-3-butyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-2,5-dion 265

Smp.: 152-153°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.27(d,3H,J= 7 Hz); 1.23(s,3H); 1.25(s,3H); 3.20(s,3H); 4.18(q,1H, J= 7 Hz); 7.48(m,5H); 8.05(s,1H).

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 12.12(q); 21.48(q); 22.69(q); 49.40(q); 58.94(d); 77.84(s); 125.52(d); 127.85(d); 128.97(d); 131.69(s); 151.59(s); 152.47(s).

$C_{14}H_{19}N_3O_3$	Gef.:	Ber.:
	C 60.50%	C 60.64%
	H 7.01%	H 6.91%
	N 14.93%	N 15.15%

MS : 277(M^+,25%); 177(25%); 162(10%); 119(30%); 73(100%); 55(10%); 41(15%).

1-(2-Methyl-2-methoxy-3-pentyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-2,5-dion 266 (im Gemisch mit 261)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.88(t,3H); 1.81(q,2H); 3.16(s,3H);
3.96(dd,1H, J= 11Hz, 4 Hz); 1.21(s,3H);
1.25(s,3H); 7.42(m,5H); 9.22(s,1H);

1-(2,3-Dimethyl-2-methoxy-3-butyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-2,5-dion 267 (im Gemisch mit 268)

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.20(s,12H); 3.16(s,3H); 7.44(m,5H);
9.31(s,1H).

ANHANG

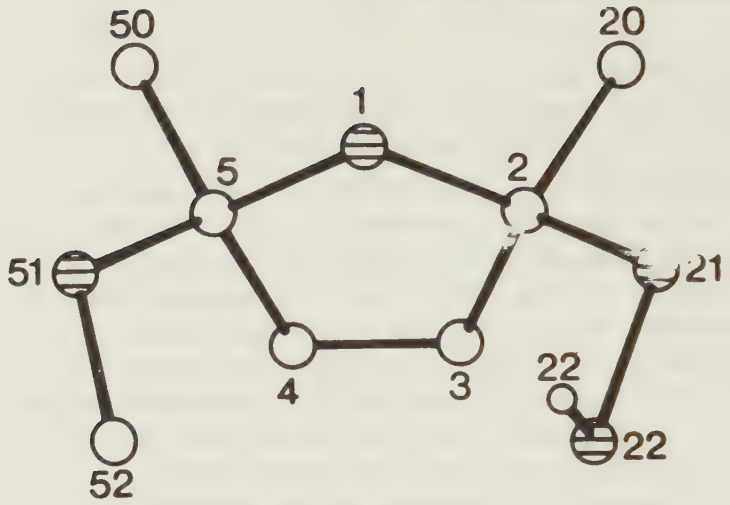
I. Röntgenstrukturanalyse von 18 *

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 18 wurde von der Gruppe Dr.K.Peters (Lit.164) am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) durchgeführt.

Die Verbindung 18 lag in Form farbloser, transparenter Kristalle vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Messung der Intensitäten : ω-scan.MoKα, 1° Scanbreite, $2\theta_{max} = 55^{\circ}$. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83 auf einer Eclipse S/250. Durch direkte Methoden liessen sich die Vorzeichen der in Tabelle 55 angegebenen Anzahl der Strukturfaktoren und damit die Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führten zu den aufgeführten R-Werten (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Kristallgröße: 0.7×2.0×0.4 mm
Anzahl gemessener Intensitäten: 1518
Anzahl beobachteter Reflexe : 1346
Anzahl der Srukturfaktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten: 181
$R_{aniso.} = 0.093$
Summenformel: $C_7H_{12}O_4$
Kristallklasse: monoklin
Raumgruppe: Nr. PZ_1/n (14)
Gitterkonstanten: a: 722.4(2) pm; b: 1662.2(10) pm;
c: 706.7(2) pm; ß: 106.45(3) $^{\circ}$
Moleküle/Elementarzelle: 4
d(ber.) : 1.307 g/cm^3

*Angaben nach Lit.164.



Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	2112(4)	6685(1)	-2489(4)	67(2)	41(1)	49(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(2)	3230(6)	5977(2)	-1783(5)	73(3)	46(2)	41(2)	1(1)	0(2)	3(2)
C(3)	1787(6)	5364(2)	-1638(5)	80(3)	40(2)	50(2)	3(2)	7(2)	1(2)
C(4)	19(6)	5639(2)	-2397(5)	69(3)	44(2)	56(2)	-2(2)	6(2)	-5(2)
C(5)	80(6)	6482(2)	-3139(5)	70(3)	43(2)	49(2)	0(2)	0(2)	3(2)
C(20)	4452(7)	5742(3)	-3135(6)	83(3)	67(3)	65(2)	-1(2)	15(2)	11(3)
O(21)	4692(4)	6158(2)	9(4)	70(2)	70(2)	54(1)	-4(1)	-7(1)	5(2)
O(22)	3788(5)	6287(2)	1593(4)	111(3)	61(2)	44(1)	0(1)	-0(2)	2(2)
C(50)	-618(7)	6555(3)	-5380(5)	88(3)	72(3)	42(2)	-2(2)	-6(2)	19(3)
O(51)	-978(4)	7055(2)	-2432(3)	76(2)	56(1)	49(1)	0(1)	5(1)	12(1)
C(52)	-707(7)	7062(3)	-330(6)	103(4)	67(2)	49(2)	-4(2)	14(2)	7(3)
H(22)	3957(54)	6901(25)	1788(55)	71(12)					

Tab.55.: Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in $\mathring{A}^2$ (Standardabweichungen)
Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \ldots + 2U_{12}hka^*b^*))$

O(1) - C(2)	143.5(4)	C(2) - O(21)	143.3(4)	C(5) - O(51)	139.8(5)
O(1) - C(5)	144.8(5)	C(3) - C(4)	131.9(6)	O(21) - O(22)	146.3(5)
C(2) - C(3)	148.2(6)	C(4) - C(5)	150.1(5)	O(22) - H(22)	103 (4)
C(2) - C(20)	152.4(7)	C(5) - C(50)	152.2(5)	O(51) - C(52)	144.2(5)

Tab.56.: Bindungsabstände der Atome in pm (Standardabweichungen)

C(2) - O(1) - C(5)	109.9(3)	O(1) - C(5) - C(4)	103.5(3)
O(1) - C(2) - C(3)	104.5(3)	O(1) - C(5) - C(50)	108.6(4)
O(1) - C(2) - C(20)	111.1(3)	O(1) - C(5) - O(51)	109.6(3)
O(1) - C(2) - O(21)	109.6(3)	C(4) - C(5) - C(50)	113.8(3)
C(3) - C(2) - C(20)	114.3(3)	C(4) - C(5) - O(51)	115.9(4)
C(3) - C(2) - O(21)	116.2(3)	C(50) - C(5) - O(51)	105.3(3)
C(20) - C(2) - O(21)	101.2(3)	C(2) - O(21) - O(22)	109.3(3)
C(2) - C(3) - C(4)	110.6(3)	O(21) - O(22) - H(22)	101 (3)
C(3) - C(4) - C(5)	110.2(4)	C(5) - O(51) - C(52)	116.5(3)

Tab.57.: Bindungswinkel in grad (Standardabweichung)

II. Das Curtin-Hammett-Prinzip und die Winstein-Holness-Gleichung

Die Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit acyclischen 1,3-Dienen (Kap.VI.5.-VI.7.) können unter Annahme eines existierenden Curtin-Hammett-Systems eindeutig interpretiert werden:

Mit der Gleichung der Übergangszustandstheorie gilt für die relative Reaktivität zweier Systeme A und B (Situation a):

$$\log \frac{k_A}{k_B} = \frac{\Delta G_B^{\ddagger} - \Delta G_A^{\ddagger}}{2.3\ RT} = - \frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}}{2.3\ RT} \qquad (12)$$

Reaktivitätsunterschiede als Folge gleicher freier Enthalpie der Grundzustände und unterschiedlicher freier Enthalpie der Übergangszustände entsprechen offensichtlich den Fällen intramolekularer Konkurrenz in konformativ eindeutigen (starren) Systemen. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten hängt in diesen Systemen nur von der Differenz der freien Enthalpien der entsprechenden Übergangszustände ab (Situation b).

Als ob diese Situation vorläge, verhalten sich Systeme, in denen A und B Gleichgewichtspartner sind und die Einstellung dieses Gleichgewichts schneller erfolgt als die beiden von A und B ausgehenden Reaktionen (Curtin-Hammett-Situation c).

Wie leicht abgeleitet werden kann, hängt das Verhältnis, in dem von A abgeleitetes Produkt zum von B abgeleiteten gebildet wird, einzig und allein von den Eigenschaften der beiden Übergangszustände $A^{\ddagger}$ und $B^{\ddagger}$ ab.(Lit.165).

$$\text{A-Produkt} \longleftarrow A^{\ddagger} \longleftarrow A \rightleftharpoons B \longrightarrow B^{\ddagger} \longrightarrow \text{B-Produkt}$$

$$\frac{[\text{A-Produkt}]}{[\text{B-Produkt}]} = \frac{k_A[A]}{k_B[B]} = \frac{k_A\,K}{k_B}$$

$$\frac{[\text{A-Produkt}]}{[\text{B-Produkt}]} = e^{\frac{\Delta G_B^{\ddagger} - \Delta G_A^{\ddagger} + \Delta G}{RT}} = e^{\frac{G_B^{\ddagger} - G_B - G_A^{\ddagger} + G_A + G_B - G_A}{RT}}$$

$$\frac{[\text{A-Produkt}]}{[\text{B-Produkt}]} = e^{-\frac{(G_A^{\ddagger} - G_B^{\ddagger})}{RT}} \qquad (13)$$

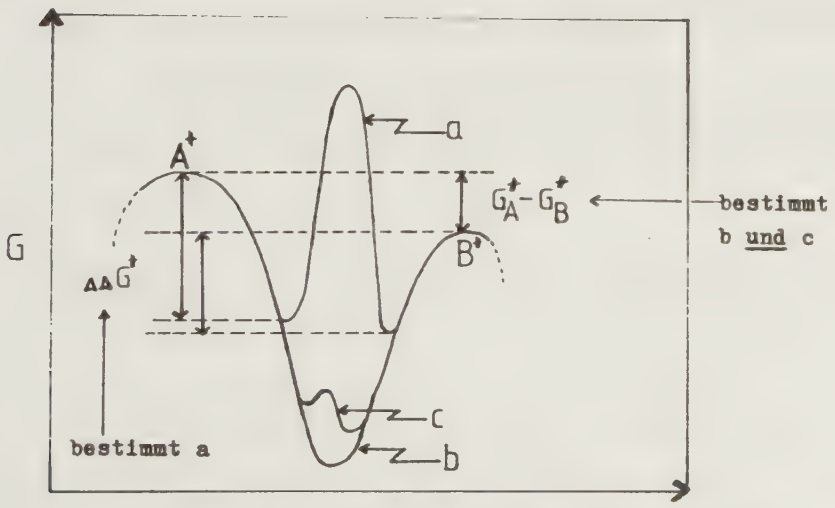


Abb.79.: Zum Curtin-Hammet-Prinzip: Reaktionsprofil von
(a) zwei isolierten Reaktionswegen
(b) intramolekularer Konkurrenz
(c) Curtin-Hammett-System

Unter den Bedingungen des Curtin-Hammet-Systems sind die Molenbrüche, γ, von A und B während der gesamten Zeitdauer der Umsetzung konstant. Für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion kann dann geschrieben werden:

$$-\frac{d\,(A+B)}{dt} = (k_A[A] + k_B[B])\ [\text{Reaktionspartner}]$$

$$= (k_A \gamma_A + k_B \gamma_B)\ ([A]+[B])\ [\text{Reaktionspartner}]$$

daraus folgt: $k_{gesamt} = k_A \gamma_A + k_B (1-\gamma_A)$ (14)

(Winstein-Holness-Gleichung-Lit.165 b)

Kennt man die Werte von k_A und k_B (oder verfügt über - von geeigneten Modellstoffen für A und B abgeleiteten- Näherungswerte), dann erlaubt die Bestimmung von k_{gesamt} die Ermittlung der Zusammenstellung eines schnell äquilibrierenden Systems $A \rightleftharpoons B$.

Ein Beispiel stellt die Berechnung des Gleichgewichtes zwischen s-trans-2,5-Dimethyl-2,4-hexadien und s-cis-2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (136c $\rightleftharpoons$ 136t) in Kapitel VI.7. dar.

III. Die Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung

Von allen zwischenmolekularen Kräften werden bei Reaktionen zwischen neutralen, aber dipolaren Molekülen den elektrostatischen Wechselwirkungen das größte Gewicht beigemessen. Die freie Enthalpieänderung eines idealisierten Dipolmoleküls mit dem Radius r beträgt beim Übergang von einem Medium der Dielektrizitätskonstante 1 (Vakuum) in ein Medium der Dielektrizitätskonstante ε nach Kirkwood (Lit.166) :

$$\Delta G^{*} = - \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad (15)$$

Laidler und Eyring stellten 1940 eine Beziehung zwischen dem einfachen elektrostatischen Modell von Kirkwood und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf (Lit.167).

Aus der Theorie des Übergangszustandes folgt:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{*}/RT} \qquad (16)$$

Die Kombination beider Gleichungen ergibt:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_*^2}{r_*^3} \right) \qquad (17)$$

Die Gleichung (17) beschreibt die Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion zweier kugelförmiger Moleküle A und B mit den Dipolmomenten μ_A und μ_B und den Radien r_A und r_B als Funktion der Solvenspolarität, ausgedrückt durch $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$. k_o stellt die Geschwindigkeitskonstante im Vakuum dar. Nichtelektrostatische Wechselwirkungskräfte werden in Gleichung (17) nicht berücksichtigt.

Qualitativ folgt aus Gleichung (17), daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ansteigt, wenn der aktivierte Komplex dipolarer als die Edukte ist. Quantitativ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen ln k und $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$. Aus diesem Zusammenhang kann das Dipolmoment des aktivierten Komplexes errechnet werden (für Beispiele siehe Lit.168a).

Mißerfolge bei der Anwendung der KLE-Beziehung gehen darauf zurück, daß der Lösungsmitteleinfluß als rein dielektrisches Phänomen behandelt wird, und spezifische Solvatationskräfte nicht berücksichtigt werden können. Dennoch wurde in einigen Fällen ausgezeichnete Korrelationen nachgewiesen, so von Huisgen und Steiner (Lit.168b) bei der Untersuchung der [2+2]-Cycloaddition von Tetracyanoethylen an cyclische und acyclische Enolether. Die Autoren publizierten für die Reaktion zwischen TCNE und 1-Ethoxy-2-Methyl-1-propen ein Dipolmoment des ÜZ von 11.0 D. Die Zwitterion-Zwischenstufe wurde mit einem μ^+ von 17.0 D berechnet. Ich fand bei der Photooxygenierung von 1-Methoxy-2-Methyl-1-propen ein Dipolmoment des ÜZ von ca. 2.4 D.

Die Steigungen der Korrelationsgeraden in Tab.47 werden folgendermaßen definiert:

$$S = \frac{\Delta \log k_r}{\Delta\{(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)\}} \qquad (18)$$

S stellt ein Maß für die Empfindlichkeit des reagierenden Systems gegenüber Änderungen der Lösungsmittelpoarität dar.

Kombination von (17) und (18) ergibt Gleichung (19):

$$\mu_{\#}^2 = r_{\#}^3 \left\{ \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_b^3} \right) + 2.303\ S\ k_B\ T \right\} \quad (19)^*$$

Dielektrizitätskonstanten und die Solvenspolaritätsparameter sind in Tabelle 58 zusammengefasst:

Lösungsmittel	ε	$(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$	$k_{diff.}$
CCl_4	2.238	0.222	$5.54 \cdot 10^9$ l/Mol sec
C_6H_6	2.284	0.232	$8.22 \cdot 10^9$ l/Mol sec
$CHCl_3$	4.806	0.356	-
CH_2Cl_2	9.080	0.420	-
$(CH_3)_2CO$	20.910	0.465	$1.71 \cdot 10^{10}$ l/Mol sec
CH_3OH	32.110	0.477	$9.24 \cdot 10^9$ l/Mol sec
CH_3CN	37.000	0.480	- (nach Lit.21.)

Tab.59.: DK- und Polaritätsparameter der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln.

Zusätzlich werden in Tab.58. noch einige durch die Diffusion kontrollierte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung angegeben, um einen Eindruck von der Größenordnung der Singulett-Sauerstoff-Cycloadditionsreaktionen zu vermitteln (zwischen 10^8 und 10^5 l/Mol sec).

* : k_B= Boltzmann-Konstante= $1.38 \cdot 10^{-4}$ D^2 $Å^{-3}$ Grd.$^{-1}$
T = absolute Temperatur

IV. Computerprogramm zur Auswertung von Gaskinetiken

Zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden in dieser Arbeit analoge Werte (Spannung) als Maß des Sauerstoffverbrauchs in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen. Die Umrechnung dieser Analogwerte erfolgte mit einem PC-Basicprogramm, das nachstehend aufgelistet ist.

Alternativ können die Analogwerte auch über einen A/D-Wandler auf den Prozeßrechner übertragen werden, der die Umrechnung in Konzentrations/Geschwindigkeitswerte dann direkt durchführt. Zur Bestimmung einer kinetischen Messung sind dazu 256 digitale Werte vorhanden. Die Messung muß deshalb auf diese geringe Zahl von Datenpunkten eingestellt werden. Die Genauigkeit einer via Analogwerte durchgeführten Messung übertrifft die einer über Digitalwerte durchgeführten beiweiten. Um den Prozeßrechner direkt in die kinetische Auswertung einzubeziehen ist es notwendig, alle 256 Datenpunkte voll auszuschöpfen, was durch Veränderung der Geräteparameter (Spannung am Widerstandsdraht, Dimensionierung der Ausgangskonzentrationen) möglich seien sollte.

Für die Auswertung der Kinetiken wurde in dieser Arbeit ein TRS-80 III- Microcomputer verwendet.

```
    5 CLS
10  INPUT "AC=-SOL-SENS-CONC";D$
15 INPUT"DATE";A$
20 INPUT "LIFETIME";A
30  INPUT "AUSSENDRUCK=";P
40  INPUT "TEMPERATUR=";I
50  INPUT "CONC.in mmol=";W
60  INPUT "cm/ml=";Y
70  INPUT "limitierende Gesch.=";V
80  INPUT "VOLUMEN=";L
90  INPUT "ZEITABSCHNITT=";T
95 LPRINT CHR$(17)
97 LPRINT D$
99 LPRINT"DATE",:LPRINT"LIFETIME",:LPRIN
T"DRUCK",:LPRINT"CONC."
100 LPRINT A$,A,P,W
101 LPRINT"cm/ml",:LPRINT"V-max.",:LPRIN
T"VOL.",:LPRINT"ZEITABSCHNITT"
102 LPRINT Y,V,L,T
105 LPRINT"EINZEL",: LPRINT"SUMME",:LPRI
NT"1/A",: LPRINT"V0/V"
110 Q=P*Y*0.000000056079*286/I
120 INPUT "EINZELWERT=";E
125 IF E=0 GOTO250
130 INPUT "SUMMENWERT=";S
150 R=(W-S*Q)*1000/L
160 F=R*1000
170 B=1/R
180 C=E*Y/(2*T)
190 D=V/C
200 LPRINT E,S,B,D
210 II=II+B : JJ=JJ+D
220 KK=KK+B*B : LL=LL+B*D
230 MM=MM+D*D : NN=NN+1
240 GOTO 120
250 II=II/NN : JJ=JJ/NN
260 KK=KK-NN*II*II : LL=LL-NN*II*JJ
270 MM=MM-NN*JJ*JJ
280 AA=LL/KK : QQ=JJ-AA*II
290 LPRINT "BETA",: LPRINT USING"###.###
#";AA
300 LPRINT "CORRELATION", : LPRINT USING
 "##.###";LL/SQR(KK*MM)
310 LPRINT "RATE-CONSTANT",: LPRINT A/AA
320 LPRINT "Y-ACHSE",: LPRINT USING "###
.##";QQ
322 LPRINT"ESTIMATION="
323 X=200:Y=(AA*200)+QQ
325 LPRINT"X=200",
326 LPRINT"Y=",
327 LPRINT""Y""
330 LPRINT CHR$(18)
335 LPRINT"C1"
340 LPRINT"H"
350 LPRINT"M0,-300"
360 LPRINT"I"
370 LPRINT"M40,0"
380 LPRINT"I"
390 LPRINT"X1,20,22":LPRINT"M0,-20"
400 LPRINT"I":LPRINT"H":LPRINT"P0"
410 LPRINT"M90,0":LPRINT"P50"
420 LPRINT"M190,0":LPRINT"P100"
430 LPRINT"M290,0":LPRINT"P150"
440 LPRINT"M390,0":LPRINT"P200"
450 LPRINT"M0,20"
460 LPRINT"I":LPRINT"X0,15,15"
470 LPRINT"H":LPRINT"M-30,0":LPRINT"I"
480 INPUT"GRUNDWERT=";Q : INPUT"ABSCHNIT
T=";W
490 LPRINT"M0,26":LPRINT"P"Q"
500 LPRINT"M0,56":LPRINT"P"Q+W"
510 LPRINT"M0,86":LPRINT"P"Q+2*W""
520 LPRINT"M0,116":LPRINT"P"Q+3*W""
530 LPRINT"M0,146":LPRINT"P"Q+4*W""
540 LPRINT"M0,176":LPRINT"P"Q+5*W""
550 LPRINT"M0,206":LPRINT"P"Q+6*W""
560 LPRINT"H":LPRINT"M35,0":LPRINT"I"
570 INPUT"1/A=";A:INPUT"V/V0=";V
580 A=A*2:V=V*(30/W)
590 IF A=0 THEN GOTO 700
600 LPRINT"M"A","V""
610 LPRINT"P*"
620 GOTO 570
700 QQ=QQ*(30/W):X=X*2:Y=Y*(30/W)
710 LPRINT"M0,"QQ"":LPRINT"L2"
720 LPRINT"D"X","Y""
800 END
```

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Singulett-Sauerstoff-Addition an Furane führt, wie in acht Fällen nachgewiesen wird, zu Furan-endoperoxiden (sec.-Ozonide):
   Das Endoperoxid des 2,5-Dimethylfurans 8 kann in Substanz isoliert werden und bei Raumtemperatur einige Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.
   Alle anderen Furan-endoperoxide zersetzen sich in Substanz bei Temperaturen von -40°C bis 0°C explosiv.
   Sie können durch Tieftemperatur- ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Alle spektroskopischen Daten stützen die Annahme einer sec.-Ozonid- Struktur.
   Die Reaktion zwischen den Furanen und $^{1}O_2$ erfolgt, abhängig von der Struktur der Furane mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwischen 10^5 und 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ in Methanol als Lösungsmittel.

2. Die thermische Umlagerungsreaktion von Furan-endoperoxiden in aprotischen Lösungsmitteln wird an vier Beispielen untersucht. Die Umlagerung führt in allen Fällen zu Bis-epoxiden und Epoxylactonen.
   Die Reaktion zwischen Alkoholen und Furan-endoperoxiden wird an fünf Verbindungen untersucht. Die Additionsprodukte von ROH (R=Me,Et,i-Pr) an vier sec.-Ozonide können isoliert werden. Die Additionsreaktion verläuft völlig stereoselektiv unter Retention der Konfiguration und regiospezifisch unter Addition von OR^- an das höhersubstituierte C-Atom zu einem Alkoxyhydroperoxid-Isomeren.
   So hat z.B. das Methoxyhydroperoxid 18 (Additionsprodukt von Methanol an 8), wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, cis- Konfiguration.
   Die Reaktion zwischen Alkoholen und dem unsubstituiertem Furan-endoperoxid 6 führt zu Produktgemischen aus Additions/Eliminierungs-Produkten, polaren und unpolaren Umlagerungs-Produkten.

Die Reaktion zwischen dem Furan-endoperoxid 8 und tert.-Butylalkohol führt zu einem Baeyer-Villiger analogen Umlagerungsprodukt. Der sperrige tert.-Butylalkoholatrest kann nicht mehr an das sec.-Ozonid addiert werden.
Für die thermischen Umlagerungsreaktionen und die polaren Reaktionen von Furan-endoperoxiden mit Alkoholen werden verschiedene Mechanismen diskutiert.

3. An die CC-Doppelbindung des Furan-endoperoxids 8 kann quantitativ p-Nitrophenylazid im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition addiert werden. Das sec.-Ozonid-Gerüst bleibt dabei erhalten.

4. Das Endoperoxid des 2,5-Dimethylthiophens wird durch Photooxygenierung in Methylenchlorid dargestellt und bei tiefen Temperaturen in Substanz isoliert. Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des Thiophen-endoperoxides 81 mit denen des Dimethylfuran-endoperoxides 8 bestätigt die Annahme einer Thiaozonid-Struktur. Im Gegensatz zu den Furan-endoperoxiden führt die Umlagerung von 81 sowohl in unpolaren als auch in polaren, protischen Lösungsmitteln zu den gleichen Produkten, nämlich dem cis-Sulfin 79 und dem cis-Diketon 86. Diese beiden Produkte werden in demselben Verhältnis auch durch Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen in diesen Lösungsmitteln erhalten.

5. Die Endoperoxide von Pyrrol und 1,2,5-Trimethylpyrrol werden durch Tieftemperaturphotooxygenierung bei $-110^{\circ}C$ synthetisiert und durch Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Spektren sind im Einklang mit der Annahme einer Azaozonidstruktur für 88 und 90.

6. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Singulett-Sauerstoff-Addition an 1,3-Cyclohexadien und Furan wird an 7 Lösungsmitteln untersucht. Der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen ist äußerst gering: die Dipolmomente der Übergangszustände dieser Reaktionen wurden zu 1.0 bzw. 1.4 Debye berechnet.
Diese Ergebnisse sind mit der Annahme eines konzertierten Reaktionsverlaufes der $^1O_2$- Addition an cyclische 1,3-Diene im Einklang.

7. Bei der Photooxygenierung von Isotetralin entsteht eine 4:1 Mischung aus zwei isomeren Hydroperoxy-endoperoxiden. Der Reaktionsablauf wurde durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt: Isotetralin addiert zuerst ein Molekül $^1O_2$, das dabei gebildete Hydroperoxid addiert in einer schnellen Folgereaktion ein zweites Molekül $^1O_2$ unter Ausbildung von 116.

8. Die Addition von Singulett-Sauerstoff an trans-trans-2,4-Hexadien verläuft unter Retention der Konfiguration ausschließlich zum Endoperoxid 118; diejenige an cis-trans-2,4-Hexadien dagegen zum Gemisch der diastereomeren Endoperoxide 118 und 121.
Konkurrenzversuche mit Diethylazodicarboxylat machen eine durch Singulett-Sauerstoff induzierte cis/trans- Isomerisierung wahrscheinlich. Diese Reaktion stellt eine neue Art "physikalischer" Löschung von $^1O_2$ dar.

9. Die Konkurrenz zwischen En-Reaktion und [4+2]-Cycloaddition wird an der Modellverbindung 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien untersucht. Während die [4+2]-Cycloaddition nur schwach lösungsmittelabhängig ist, wird die En-Reaktion durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität stark beschleunigt.
Die Hauptreaktion ist aber die "physikalische" Löschung von $^1O_2$ durch den Akzeptor.

10. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien wurde als Singulett-Sauerstoff-Akzeptor in 7 Lösungsmitteln untersucht. Neben den bekannten Reaktionswegen (En-Reaktion, [4+2]-Cycloaddition, [2+2]-Cycloaddition) tritt eine neue Art der Singulett-Sauerstoff-Reaktion auf: die vinyloge En-Reaktion zum Hydroperoxy-1,3-dien 140. Die Bestimmung der Lösungsmittelpolaritätsabhängigkeit der Produktzusammensetzung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Reaktionen führen zu einem detailiertem Reaktionsmechanismus der Photooxygenierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (siehe S.122). Auch hier ist die Hauptreaktion die "physikalische" Löschung von $^1O_2$ durch das Dien.

11. Die Photooxygenierung von Benzvalen führt quantitativ zum Dioxetan 151. Diese Verbindung kann bei tiefer Temperatur in Substanz isoliert werden; sie lagert in Lösung langsam zum Dialdehyd 152 um.
Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion ist bemerkenswert groß. Das Dipolmoment des Übergangszustandes wird zu 6.7 Debye berechnet. Dieser Wert ist mit der Annahme einer zwitterionischen oder perepoxidischen Zwischenstufe in Einklang.

12. Die Kinetik der En-Reaktion wird an 12 Monoolefinen in je 7 Lösungsmitteln untersucht. In allen Fällen erweisen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als nur schwach lösungsmittelabhängig. Für zwei Monoolefine werden die Dipolmomente der Übergangszustände berechnet (2.12 Debye für 176 und $^1O_2$; 2.08 Debye für 170 und $^1O_2$). Die En-Reaktion kann deshalb als eine konzertierte Reaktion mit Perepoxid-ähnlichem Übergangszustand angesehen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der En-Reaktion mit $^1O_2$ sind ausgezeichnet mit den Orbital-Stabilisierungsparametern $[IP(Olefin)-EA(^1O_2)]^{-1}$ korrelierbar. Dies gibt die wesentliche Rolle der HOMO(Olefin)- LUMO($^1O_2$)- Wechselwirkung wieder.

13. Die Variation der Substituenten an der CC-Doppelbindung der En-Komponenten führt zu deutlichen Einflüßen auf die Reaktivität der Olefine, nicht aber auf die Produktselektion bei der Bildung der Allylhydroperoxide.
Die Produktverhältnisse bei der En-Reaktion von Monoolefinen mit $^1O_2$ werden durch ^1H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie mit einem Fehler von +/- 2% bestimmt.
Die Allylhydroperoxidgemische können mit Natriumsulfit zu den Allylalkoholen reduziert werden, oder mit Trimethylchlorsilan/Pyridin zu den Trimethylsilaperoxiden derivatisiert werden. Die Isolierung einiger dieser Verbindungen wird beschrieben.

14. In chlorierten Lösungsmitteln tritt eine Löschreaktion von Singulett-Sauerstoff durch den Sensibilisator TPP auf. Die Löschreaktionskonstanten betragen zwischen $1 \cdot 10^7$ und $3 \cdot 10^7$ $M^{-1}s^{-1}$. Sie sind von der Art des verwendeten Akzeptors unabhängig.

15. Die En-Reaktion von Monoolefinen mit N-Phenyl-1,3,4-triazolin-2,5-dion (PTAD) in Methylenchlorid führt regioselektiv zum niedriger substituierten En-Produkt.
6 Monoolefine wurden untersucht und die Produkte vollständig aufgeklärt.
Die Reaktion von PTAD mit Monoolefinen in Methanol bei tiefen Temperaturen führt zu Abfangprodukten unter Einbau des Alkoholmoleküls (3 Beispiele). Die En-Reaktion scheint hier über eine zwitterionische Zwischenstufe abzulaufen.

L I T E R A T U R

1. B.Samuelsson, Angew.Chem. 95 (1983), 854-864.
2. S.Bergström, Angew.Chem. 95 (1983), 865-873.
3. B.Samuelsson, Angew.Chem. 94 (1982), 881-889.
4. B.Franck, Angew.Chem. 94 (1982), 327.
5. K.Gollnick,Adv.Photochem. 6 (1968), 1.
6. R.S.Mulliken in a. Phys.Rev. 32 (1928),880.
   b. Nature 122 (1928), 505.
   c. Rev.Mod.Phys. 4 (1932), 29.
7. E.Hückel, Z.Physik 60 (1930), 29.
8. H.Kautsky,H.de Bruijn, Naturwiss. 19 (1931), 1043.
9. H.Kautsky,H.de Bruijn,R.Neuwirth,W.Baumeister, Chem.Ber. 66 (1933), 1588.
10. S.Wolf,C.S.Foote,J.Rebek jr., J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 770.
11. H.H.Seliger, Anal.Biochem. 1 (1960), 60.
12. A.U.Khan,M.Kasha in a. J.Chem.Phys. 39 (1963), 2105.
    b. J.Am.Chem.Soc. 92 (1970), 3293.
13. C.S.Foote,S.Wexler, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964), 3879,3880.
14. a. K.Gollnick, G.O.Schenck in J.Hamer (Ed.): "1,4-Cycloaddition Reactions", Acad.Press, N.Y. (1967).
14. b. K.Gollnick, G.O.Schenck, Pure Appl. Chem. 9 (1964),507.
15. K.Gollnick, La Chimica e l'Industria 64 (1982),156.
16. A.U.Khan,M.Kasha, Ann.N.Y.Acad.Sci. 171 (1970), 24.
17. N.I.Krinsky, Trends Biochem.Sci. 2 (1977), 35-38.
18. J.N.Pitts,B.L.Finlayson, Angew.Chem. 14 (1975), 18.
19. G.N.Lewis, J.Am.Chem.Soc. 38 (1916), 762.
20. a. A.Falick, J.Chem.Phys. 42 (1966), 1837.
    b. D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 1039.
    c. E.Wassermann, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 1041.
21. N.J.Turro, "Modern Molecular Photochemistry" Benjamin/ Cummings, Publ.Co. Menlo Park 1978.
22. a. W.Bader,E.A.Ogryzlo, Disc.Far.Soc. 37 (1964), 46.
    b. J.F.Noxon, Can.J.Phys. 39 (1961), 1110.
23. K.Gollnick,G.Schade, Tetr.Lett. 1973 , 857.
24. D.Haisch, Dissertation Universtät München, 1976.

25. a. R.W.Murray,M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 537
b. R.W.Murray,M.L.Kaplan, ibid. 91 (1969), 5358
c. A.P.Schaap,K.Kees,A.L.Thayer, J.Org.Chem. 40 (1975), 1185.
26. H.H.Wasserman,J.R.Scheffer J.Am.Chem.Soc. 89 (1967), 3073.
27. K.Gollnick, in "Radiation Research: Biomedical,Chemical, and Physical Perspectives"; O.F.Nygaard,H.I.Adler,W.K. Sinclair(Eds.); Acad.Press, N.Y. (1976), 590.
28. S.K.Chattopadhyay,C.V.Kumar,P.K.Das, J.Photochem. 24 (1984), 1, und dort zit. Lit.
29. P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Chem.Phys. 58 (1973), 398.
30. L.E.Manring,C.I.Gu,C.S.Foote, J.Chem.Phys. 87 (1983), 40, und dort zit.Lit.
31. D.R.Kearns, Chem.Rev. 91 (1971), 395.
32. O.L.J.Gijzman, Faraday Trans.II 70 (1973), 708.
33. A.U.Khan, Chem.Phys.Lett. 72 (1980), 112.
34. J.R.Hurst,J.D.Mc Donald,G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982), 2065.
35. K.I.Salakhiddinov,B.M.Dzhagarov,I.M.Byteva,G.P.Gurinovich Chem.Phys.Lett. 76 (1980), 85.
36. W.Adam, Chemie in unserer Zeit 16 (1982), 170, u.d.zit.Lit.
37. J.R.Hurst,G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982), 6854.
38. P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 7244.
39. P.D.Merkel,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 1029,1030.
40. K.I.Salakhiddinov,I.M.Byteva,G.P.Gurinovich, Zh.Prkl.Spektroskop. 34 (1982), 892.
41. C.A.Long,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 2018.
42. R.M.Badger,A.C.Wright,R.F.Whitlock, J.Chem.Phys. 43 (1965), 4345.

43. a. C.Quannès,T.Wilson, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968),6528.
b. C.S.Foote, Ann.N.Y.Acad.Sci. 171 (1970), 139.
c. W.F.Smith jr. J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 186.
44. K.Gollnick,J.H.E.Lindner, Tetr.Lett. 1973 , 1903.
45. C.S.Foote,J.W.Peters, J.Am.Chem.Soc. 93 (1971), 3795.
46. C.S.Foote,R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 6233.
47. aa. K.Furukawa,E.A.Ogryzlo, J.Photochem. 1 (1972), 163.
ab. R.H.Young,R.L.Martin, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 5183.
ac. R.H.Young,D.R.Brewer, in "Singlet Oxygen - Reactions with Organic Compounds and Polymers", R.Ranby,R.F. Rabek,(Eds.), Wiley, N.Y. (1978), S.36.
ad. E.A.Orgryzlo, ibid. , S.17.
b. D.Rehm,A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73 (1969), 834.
48. a. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetr.Lett. 25 (1984), 725.
b. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetrahedron,40 (1984), 3225-3251.
49. G.O.Schenck, Angew.Chem. 56 (1944), 101.
50. G.O.Schenck,R.Appel, Naturwiss. 33 (1946), 122.
51. a. G.O.Schenck, Liebigs Ann.Chem. 584 (1953), 156.
b. S.H.Schroeter,R.Appel,R.Brammer,G.O.Schenck, Liebigs Ann.Chem. 697 (1966), 42.
52. C.S.Foote,M.T.Wuesthoff,S.Wexler,I.G.Burstain,R.Denny, G.O.Schenck,K.H.Schulte-Elte, Tetrahedron 23 (1967), 2583.
53. a. Dufraisse,S.Ecary, Compt.Rend. 233 (1946), 735.
b. C.Dufraisse,G.Rio,A.Ranjou, Compt.Rend. 264 (1967), 516.
54. E.Koch,G.O.Schenck, Chem.Ber. 99 (1966), 1984.
55. a. M.L.Graziano,M.R.Iesce,R.Scarpati, Synthesis 1982, 737.
b. M.L.Graziano,M.R.Iesce,B.Carli,R.Scarpati, J.Heterocycl.Chem. 18 (1981), 1105.
c. M.L.Graziano,M.R.Iesce,B.Carli,R.Scarpati Communications 1983 , 125.
d. M.L.Graziano,M.R.Iesce,R.Scarpati, J.Chem.Soc. Perkin I 1980 , 1955.
e. M.L.Graziano,M.R.Iesce,R.Scarpati, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1981 , 720.

56. W.Adam,H.J.Eggelte,A.Rodriquez, Synthesis 1979, 383.
57. W.Adam,T.Takayama, J.Org.Chem. 1979, 1727.
58. M.L.Graziano,M.R.Iesce,R.Scarpati, J.Chem.Soc. Perkin Trans.I 1982, 2007.
59. K.Gollnick,A.Griesbeck, Angew.Chem. 95 (1983), 751; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 22 (1983), 726.
60. W.Adam,A.J.Bloodworth, Topics in Curr.Chem. 97 (1981), 153, und dort zit.Lit.
61. W.Grimminger,W.Kraus, Liebigs Ann.Chem. 1979, 1571.
62. I.Saito,A.Nakata,T.Matsuura, Tetr.Lett. 22 (1981), 1697.
63. H.H.Wasserman,M.B.Floyd, Tetr.Lett. 1963, 2009.
64. H.H.Wasserman,F.J.Finick,Y.C.Chang, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 7180.
65. H.H.Wasserman,M.S.Wolff, unpublished data, nach Lit.64.
66. S.Koegler, Versuche, Universität München 1984.
67. H.S.Ryang,C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 101 (1979), 6683.
68. D.A.Lightner,C.S.Pak, J.Org.Chem. 40 (1975), 2724.
69. a. J.Martel, C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 244 (1957), 626.
b. G.O.Schenck,C.H.Krauch, Angew.Chem. 74 (1962), 510.
70. W.Theilacker,W.Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 605 (1957), 43.
71. C.N.Skold,R.H.Schlesinger, Tetr.Lett. 1970, 791.
72. H.H.Wasserman,W.Strehlow, Tetr.Lett. 1970, 795.
73. a. W.Adam,H.J.Eggelte, Angew.Chem. 90 (1978), 811.
b. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetr.Lett. 25 (1984),4921.
74. C.S.Markos,W.Reusch, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962), 1759.
75. M.Balci, Chem.Rev. 81 (1981), 91-108.
76. M.Balci,Y.Sütbeyaz, Tetr.Lett. 24 (1983), 311.
77. K.H.Schulte-Elte,B.Wilhalm,G.Ohloff, Angew.Chem. 81 (1969), 1045.
78. I.Saito,S.S.Nittala, in "The Chemistry of Peroxides" S.Patai (Ed.), Wiley, N.Y. (1983).
79. M.J.S.Dewar,W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 2338.
80. L.B.Harding,W.A.Goddard III J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 4520.

81. R.D.Ashford,E.A.Orgyzlo, Can.J.Chem. 52 (1974), 3544.
82. G.Rio,L.Berthellot, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970 , 1509.
83. G.Rio,L.Berthellot, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971 , 2938.
84. N.M.Hasty,D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 3380.
85. C.Tanielian,E.Chaineaux, Photochem.Photobiol. 28 (1978) , 487.
86. E.L.Clennen,M.E.Mehrsheikh-Mohammadi, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983), 5932.
87. E.L.Clennen, persönl.Mitteilung
88. K.Gollnick,A.Griesbeck, Tetr.Lett. 24 (1983), 3303.
89. A.L.Mc.Clellan "Tables of experimental dipole moments" W.H.Freeman, San Francisco, (1963).
90. R.M.Dodson,V.C.Nelson, J.Org.Chem. 33 (1968), 3866.
91. B.M.Monroe, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 7253.
92. L.E.Manring,C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983), 4710.
93. L.E.Manring,R.C.Kanner,C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983), 4707.
94. M.Matsumoto,K.Kuroda, "Abstr. 15th. Symposium on Oxidation Reactions", Nagoya University (1981), 33.
95. J.C.Tay,N.L.Allinger, J.Am.Chem.Soc. 98 (1976), 7928.
96. N.J.Turro, Pure Appl.Chem. 27 (1971), 679.
97. A.A.Frimer in Lit.78.
98. a. T.Greibrokk, Tetr.Lett. 1973 , 1663.
    b. N.J.Turro,Y.Ito,M.F.Chow,W.Adam,O.Rodriquez.F.Young, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 5836.
    c. S.Tamagaki,K.Hotta, Chem.Comm. 1980 , 598.
    d. V.Jayathirtha Rao,V.Ramamurthy, Chem Comm. 1981 , 638.
99. A.A.Frimer, Chem.Rev. 97 (1979), 359.
100. P.D.Bartlett,A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970), 3223.
101. C.S.Foote, Pure Appl.Chem. 27 (1971), 639.

102. P.D.Barlett, Science 159 (1968), 833.
103. P.D.Barlett, Q.Rev.Chem.Soc. 24 (1970), 473.
104. R.Gompper, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8 (1969), 313-315.
105. R.Huisgen,L.A.Feiler,P.Otto, Tetr.Lett. 1968 , 4485.
106. R.Huisgen, Acc.Chem.Res. 10 (1977) , 199.
107. I.Karle,J.Flippen,R.Huisgen,R.Schug, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 5285.
108. R.B.Woodward,R.Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Acad.Press, N.Y. (1970), 65.
109. D.H.R.Barton,R.K.Haynes,G.Leclerc,P.D.Magnus,I.D.Menzies, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1 (1975), 2055.
110. R.Tang,H.J.Yue,J.F.Wolf,F.Mares, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 5248.
111. K.Alder,F.Pascher,A.Schmitz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 76 (1943), 27.
112. H.M.R.Hoffman, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8 (1969), 556.
113. P.D.Bartlett, Chem.Soc.Rev. 5 (1976), 149.
114. W.Adam, Adv.Heterocycl.Chem. 21 (1977), 437.
115. P.D.Bartlett, Pure Appl.Chem. 27 (1971), 597.
116. C.W.Jefford,S.Kohmoto, Helv.Chim.Acta 65 (1982), 133.
117. R.Huisgen, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 5342.
118. H.Leininger,M.Christl,D.Wendisch, Chem.Ber. 116 (1983), 681.
119. R.D.Suenram,M.D.Harmony, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 5915.
120. M.Christl,E.Brunn,F.Lanzendörfer, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 373.
121. C.D.Smith, J.Am.Chem.Soc. 88 (1966), 4273.
122. M.Christl,R.Lang,R.Herbst,G.Freitag, Angew.Chem. 92 (1980) 465-466.
123. K.R.Kopecky,J.E.Filby,C.Mumford,P.A.Lockword,J.Y.Ding, Can.J.Chem. 53 (1975), 1103.
124. C.S.Foote,R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) , 5168.
125. L.M.Stephenson,M.Orfanopoulos, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980) , 1417.

126. G.Rousseau,A.Lechevallier,F.Huet,J.M.Conia, Tetr.Lett. 1978 , 3287.
127. L.B.Harding,W.A.Goddard III, Tetr.Lett. 1978 , 747.
128. M.J.S.Dewar Chem.Brit. 11 (1975) , 97,106. M.J.S.Dewar,W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 3978.
129. K.Yamaguchi,S.Yabushita,T.Fueno,K.N.Houk, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981) , 5043.
130. L.M.Stephenson,M.J.Grdina,M.Orfanopoulos, Acc.Chem.Res. 13 (1980) , 419-425, und dort zit.Lit.
131. H.Paur Dissertation , Universität München, 1982.
132. P.D.Bartlett,A.A.Frimer, Heterocycles 11 (1978), 419.
133. W.S.Gleason,I.Rosenthal,J.N.Pitts, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) , 7042.
134. J.C.Carmier,X.Deglise, Bull.Soc.Chim.Fr. 1973 , 868.
135. S.Inagaki,S.Yamabe,H.Fujimoto,K.Fukui, Bull.Soc.Chim.Jpn. 45 (1972), 3510.
136. M.B.Grdina, Ph.D.Thesis 1979 Case Western Reserve University siehe auch Lit.130.
137. C.A.Seymour,F.D.Greene, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980),6385.
138. G.W.Klumpp "Reaktivität in der organischen Chemie" Thieme Verlag (1977), 270.
139. A.A.Frimer,P.D.Bartlett,A.F.Boschung,J.G.Jewett, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 7977.
140. I.Saito,T.Matsuura, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 2005.
141. W.Fenical,D.R.Kearns,P.Radlick, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 7771.
142. K.Gollnick,D.Haisch,G.Schade, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 1747.
143. K.H.Schulte-Elte,B.L.Muller,von Rautenstrauch, Helv.Chim.Acta 61 (1978), 2777.
144. L.M.Stephenson,D.E.Mc Clure,P.K.Sysak, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 7688.

145. L.M.Stephenson,M.B.Grdina,M.Orfanopoulos, J.Org.Chem. 44 (1979), 2939.
146. A.Griesbeck Diplomarbeit Universität München, 1981.
147. H.Hartmann, Dissertation Universität München, 1979.
148. K.Fukui, Fortschr.Chem.Forschung 15 (1970), 1.
149. K.Gollnick,H.U.Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse
150. K.Gollnick,H.Hartmann,H.Paur, in "Oxygen and Oxyradicals in Chemistry and Biology" M.A.J.Rodgers, E.L.Powers (Eds.) Acad.Press, N.Y. (1981), 379.
151. S.Inagaki,K.Fukui, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 7480.
152. K.Gollnick,H.J.Kuhn, in "Singlet Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Eds.) Org.Chem. 40 (1979) 287-427.
153. E.Koch, Tetrahedron 24 (1968), 6295.
154. A.A.Gorman,G.Lovering,M.A.J.Rodgers, J.Am.Chem.Soc. 101 (1979), 3050.
155. C.Tanielian,L.Golder, Photochem.Photobiol.34 (1981), 411.
156. G.Peters,M.A.J.Rodgers, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 6759.
157. G.S.Cox,D.G.Whitten, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982), 516.
158. C.A.Seymour,F.D.Greene, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980), 6385.
159. A.Gopalan,R.Moerck,P.Magnus, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1979 , 548.
160. E.Koerner v. Gustorf,D.V.White,B.Kim,D.Hess,J.Leitich, J.Org.Chem. 35 (1970) , 1155.
161. G.H.Barnett,M.F.Hudson,K.M.Smith, J.Chem.Soc. Perkin Trans. I 1975 , 1401.
162. G.H.Barnett,M.F.Hudson,K.M.Smith, Tetr.Lett. 1973 , 2887.
163. v.Auwers, Liebigs.Ann.Chem. 408 (1915) , 271.
164. K.Peters,E.M.Peters,H.G.von Schnering,A.Griesbeck,K.Gollnick, Zeitschrift f. Kristallographie , im Druck.
165. a. D.Y.Curtin, Rec.Chem.Prog. 15 (1954), 111.
b. S.Winstein,N.J.Holness, J.Am.Chem.Soc. 77 (1955), 5562.
166. a. J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. 2 (1934), 351.
b. L.Onsager, J.Am.Chem.Soc. 58 (1936), 1486.
167. K.J.Laidler,H.E.Eyring, Ann.N.Y.Acad.Sci. 39 (1940), 303.
168. a. A.Griesbeck,K.Gollnick, European Postgraduate Symposium on Photochemistry,London(1984),Abstracts of Lectures,36.
b. G.Steiner,R.Huisgen, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 5056.

==========

LEBENSLAUF

Geburtsdatum:	7.9.1958
Geburtsort:	Jugenheim a.d. Bergstrasse
Eltern:	Karl Griesbeck, Werbefachmann
	Anne Griesbeck (geb. Rödl), Mediaberaterin
Schulbesuch:	1964-1965 Dom-Pedro Volksschule, München
	1965 Volksschule Leinfelden/Stuttgart
	1965-1967 Volksschule Weilheim/Teck
	1967-1968 Schloßgymnsium Kirchheim/Teck
	1968-1976 Rupprecht-Gymnasium, München
	Juni 1976 Abiturprüfung
Studium:	Wintersemester 1975 - Sommersemester 1977 Studium der Politikwissenschaften an der Hochschule für Politologie, München
	Wintersemester 1976 - Sommersemester 1981 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	Mai 1979 Diplomchemiker-Vorprüfung
	14.11.1980 Diplomchemiker-Hauptprüfung (mündl.Teil)
	Jan.1981- Juli 1981 Anfertigung einer Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof.Dr.K.Gollnick
	Nov.1981- Nov.1983 Anfertigung einer Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof.Dr.K.Gollnick
Beruflicher Werdegang:	seit Dez.1981 Vollbeschäftigte wiss. Hilfskraft im Praktikum für Mediziner, in den org.-chem.-Grundpraktika I und II und im org.-chem.- Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Organische Chemie der Universität München .